

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Catherine PAPON - DESBUQUOIS

INGÉNIEUR E.S.P.C.I.

Première thèse

Oxydation électrochimique de l'hydrogène et de divers alcools dans l'acétonitrile

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

soutenues le 10 juin 1969 devant la Commission d'Examen

MM. les professeurs P. LAFFITTE *Président*

P. SOUCHAY

R. BUVET

M^{me} O. BLOCH

} *Examineurs*



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552220_0008

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Catherine PAPON - DESBUQUOIS

INGÉNIEUR E.S.P.C.I.

Première thèse

Oxydation électrochimique de l'hydrogène et de divers alcools dans l'acétonitrile

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

soutenues le 10 juin 1969 devant la Commission d'Examen

MM. les professeurs P. LAFFITTE *Président*

P. SOUCHAY

R. BUVET

M^{me}

O. BLOCH

} *Examineurs*

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen : M. ZAMANSKY

GRASSE	T Evolution des êtres organisés	BROSSEL	T Physique atomique	THIRY	T Mécanique céleste
PREVOST	T Chimie organique	BUSER	T Physiologie comparée	ABELES	T Physique SPCN
WYART	T Minéralogie et cristallographie	CAMUS	T Physiologie végétale	AMAT	T Thermodynamique
TEISSIER	T Zoologie	CURIEN	T Minéralogie et cristallographie	BALKANSKI	Physique M. P. C. I
AUGER	T Physique quantique et relativité	POSSOMPES	T Zoologie	LE CORRE	T Electricité
MONNIER	T Physiologie générale	PULLMANN	T Chimie quantique	NATAF	T Physique nucléaire et radioactivité
PIVETEAU	T Paléontologie	TEILLAC	T Physique nucléaire et radioactivité		Biologie animale CPEM
ROCARD	T Physique E. N. S.	VILLE	T Econométrie	ECHALIER	T Physique CPEM
CARTAN	T Mathématiques E. N. S.	FREYMANN	T Recherches physiques	BARRAUD	Géologie structurale et appliquée
LAFFITTE	T Chimie générale	ROLLET	T Chimie minérale	DARS	Chimie CPEM
N...	T Géométrie supérieure	Mlle JOSIEN	T Chimie SPCN		Botanique (agrégation)
COULOMB	T Physique du globe	CHEVALLEY	T Géométrie algébrique et théorie des groupes	CAMEFORT	T Mécanique industrielle
CHRETIEN	T Chimie minérale			VICHNIEWSKY	Chimie SPCN
BOCQUET	T Zoologie	GERMAIN	T Mécanique théorique des fluides	SIGWALT	Automatique
KASTLER	T Physique E. N. S.	LUCAS G.	T Géologie	BLAQUIERE	Physique propédeutique
EPHRUSSI	T Génétique	ALLARD	T Chimie physique	BARUCH	T Physique théorique
GAUTHERET	T Biologie végétale CPEM	BERTHELOT	T Physique des particules fondamentales	ARNOUS	Génétique
LUCAS R.	Recherches physiques	BRICARD	T Météorologie	SLONINSKY	T Mathématiques propédeutiques
THOMAS A.	T Biologie	Mme ALBE-FESSARD	T Psycho-physiologie	MALLIAVIN	Chimie propédeutique
MORAND	T Physique enseignement	M. JULIA	T Etude des molécules naturelles complexes	GAUDEMAR	T Mécanique théorique
SOLELLET	T Physique CPEM	MAGAT	T Physico-chimie des rayonnements	BROUSSE	T Astronomie
FORTIER	T Mécanique expérimentale des fluides	MONOD	T Chimie du métabolisme	ROSCHE	T Physique expérimentale
DRACH	T Biologie maritime	BRUN	T Mécanique des fluides I	GUY	T Mathématiques MPC
QUENEY	T Météorologie et dynamique de l'atmosphère	Mme DUBREIL	T Mathématiques (Agrégation)	LAZARD	Physique MPC
		Mme LELONG	T Mathématiques II E. N. S.	MOREL P.	Programmation
GALLIEN	T Embryologie	BELLAIR	T Géologie S. P. C. N.	ARSAC	T Chimie MPC
Mlle CAUCHOIS	T Chimie physique	BOUSSIÈRES	T Radiochimie	LEFEBVRE	Physique fondamentale
THELLIER	T Physique du globe	Mme COUTURE	T Thermodynamique et mécanique	BOK	Biophysique
PONCIN	T Mécanique générale	FRANC	Biologie animale CPEM	CHAPEVILLE	Physique CPEM
DUBREIL	T Arithmétique et théorie des nombres	SCHNELL	T Botanique tropicale	BENOIT	Chimie CPEM
		STOLKOWSKI	T Physiologie générale	RIO	Géologie ENS
CAGNIARD	T Géophysique appliquée	ACHER	T Chimie biologique	JAUSEIN	Biologie cellulaire
CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire	BAUDOUIN	T Biologie animale CPEM	PREVOST G.	Biologie animale CPEM
CUVILLER	T Microscopie et diffraction	BEAUMONT	Biologie animale SPCN	FAVARD P.	Evolution des êtres organisés
TRILLAT	Microscopie électronique	BLAMONT	Géophysique ionosphère	Mme CHARNIAUX-COTTON	Chimie CPEM
WIEMANN	T Chimie organique et structurale	BOUREAU	T Botanique	Mlle FICINI	Astronomie
VASSY	T Physique de l'atmosphère	CURIE D.	Physique MGP	LEQUEUX	Physique atomique
DESTOUCHES	T Théorie physique	DURAND DELGA	T Géologie	COHEN TANNOUDJI	T Mathématiques
AMIEL	T Chimie générale	HELLER	T Physiologie végétale	HERVE	T Astrophysique
J. P. MATHIEU	T Physique optique	TORTRAT	T Calcul des probabilités		
COUTEAUX	T Cytologie	CAILLEUX	T Géologie SPCN	Mme PECKER-WIMEL	
CHOQUET	T Théorie des fonctions et topologie	MAGNAN	T Physique électricité		
FELDMANN	T Biologie végétale marine	DAUDEL	T Mécanique ondulatoire	TAVERNIER	Physique PC
JOST	T Physiologie comparée	Mme CHOQUET-BRUHAT	T Mécanique analytique et mécanique céleste	DURAND Michel	Biologie animale SPCN
FORTET	T Calcul des probabilités et physique mathématiques	Mlle VEIL	T Physiologie générale	PASCAUD	Physiologie
		LWOFF	T Microbiologie	Mme PETIT	Biologie animale CPEM
SCHWARTZ	T Calcul différentiel et intégral	SIESTRUNK	T Mécanique physique et expérimentale	CAGNAC	Electricité
CHOUARD	T Physiologie végétale	CABANNES	T Mécanique théorique	FALK-VAIRANT	Physique nucléaire
MALAVARD	T Aviation (technique aéronautique)	CAIRE	T Géographie physique et géologie dynamique	KRASNER	T Mathématiques
BRELOT	T Analyse supérieure			BENZECRI	T Statistiques
EICHHORN	T Botanique	COMOLET	T Mécanique des fluides	VINH MAU	Physique M. G. P.
BENARD	T Chimie appliquée	DELLOUE	T Physique de l'exosphère	DQUESNES	Physique CPEM
DUGUE	T Statistique mathématique	HOULLON	T Biologie animale	SCHUTZENBERGER	T Programmation
SOULAIRAC	T Psychophysiologie	OLIVIER	T Anthropologie	TREMILLON	Chimie MPC
KIRRMANN	T Théories chimiques	SAMUEL	T Mathématiques (E. N. S. Jeunes filles)	FAYARD	Chimie MPC
CHADEFAUD	T Botanique	DE POSSEL	T Analyse numérique	BUVET	Chimie CPEM
Mlle LEBRETON	T Physiologie de la nutrition	CHARLOT	T Chimie analytique	AUTHIER	Minéralogie et cristallographie
LELONG	T Application de l'analyse à la géométrie	CHATELET	T Chimie CPEM		Electrotechnique
		MATTLER	T Physique SPCN	BONNEFILLE	Biologie végétale
DEVILLERS	T Anatomie comparée	AUBOIN	T Géologie	Mme PUISEUX DAO	T Géométrie supérieure
EHRESMANN	T Topologie algébrique	Mme BENOIT-GUEUTAL	T Physique nucléaire et radioactivité	BERGER	T Mathématiques
FRANCON	T Physique SPCN	BOUGIS	Biologie végétale marine	Mlle LIBERMANN	T Biologie cellulaire
GLANGEAUD	T Géographie physique, géologie dynamique	RIGAUDY	Villefranche s/mer	DEBONDER	T Electronique I. U. T.
		COLLONGUES	T Chimie SPCN	DUFOR	Chimie CPEM
GODEMENT	T Mathématiques MGP	DUBERT	T Chimie appliquée	SCHAAL	Anatomie comparée
PISOT	T Techniques mathématiques de la physique	NOZIERES	Biochimie	BAUCHOT	BV CPEM
ROCH	T Géologie	CADIOT	T Physique fondamentale	LANCE	Botanique E. N. S.
SCHATZMANN	T Astrophysique	IVANOFF	Chimie organique	GIRAUD	Physique PC
TERMIER	T Géologie générale	FRANCOIS	T Océanographie physique	HULIN	Génétique
ZAMANSKY	T Mathématiques générales	TALBOT	Zoologie	VIGIER	Biologie végétale
LENNUIER	T Physique M. G. P.	Mme NOUGAREDE	Génie chimique	GUERN	Physique CPEM
ROUTHIER	T Géologie appliquée	BRUHAT	Botanique	SLODZIAN	Logique mathématique
Mme TONNELAT	T Physique théorique	FOURNET	T Mathématiques MPC	LACOMBE	Biologie cellulaire
DKMIER	T Mathématiques M. P. C.	DEHEUVELS	Electricité générale	TAVLITZKI	Physique CPEM
SOUCRAY	T Chimie générale	FURON	T Mathématiques propédeutiques	ARVIEU	B. A. CPEM
AIGRAIN	T Electrotechnique	Mme GANS	T Géologie SPCN	TAXI	B. A. CPEM
BRUSSET	T Chimie systématique	GENEVES	T Génétique	COLLENOT	Chimie propédeutique
LEVY	T Physique théorique des hautes énergies	HUPE	Biologie végétale CPEM	BASSELIER	Electronique I. U. T.
		HOLLANDE	T Pétrographie	BADOUAL	T Physique végétale appliquée
Mme CHAIX	T Chimie biologique	LIONS	T Biologie générale	ULRICH	
Mme HUREL-PY	T Biologie végétale CPEM	MAITTE	T Analyse numérique		
PANNETIER	T Chimie générale I	NICOLAS	T Chimie organique		
NORMANT	T Synthèse organique	PANIGEL	Géologie appliquée		
YVON	T Théories physiques	RAVIER	Biologie générale		
COTTE	T Physique électricité	MOREL F.	T Pétrographie		
DUBOIS J. E.	T Chimie organique physique	ROSEAU	T Physiologie comparée		
LAMOTTE	T Zoologie E. N. S.	ROUBINE	T Mécanique théorique des fluides		
OLMER	T Energétique générale	SILBER	T Electronique E. S. E.		
GAUTHIER	T Mécanique appliquée	UEBERSFELD	T Chimie CPEM		
BARCHEWITZ	T Chimie physique		T Electronique		

LE SECRETAIRE GENERAL : R. POUILLAIN

Ce travail a été effectué dans le Service des Piles à Combustible de l'Institut Français du Pétrole, dirigé par Madame BLOCH, je remercie Monsieur le Professeur LAFFITTE d'avoir bien voulu en assurer la responsabilité et de me faire l'honneur de présider mon jury de thèse.

Madame BLOCH m'a accueillie dans son service en Octobre 1962; je lui exprime toute ma reconnaissance pour m'avoir guidée par ses conseils et ses suggestions ainsi que pour m'avoir procuré toutes les facilités pour réaliser ces recherches.

Je veux exprimer également toute ma gratitude envers Monsieur JACQ, qui s'est intéressé à mon travail tout au long de son déroulement et m'a considérablement aidé aussi bien dans l'orientation à donner à mes recherches que dans leur réalisation expérimentale.

Je remercie Messieurs les Professeurs SOUCHAY et BUVET d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse.

Toute ma reconnaissance va également à mes camarades de laboratoire pour les fructueuses discussions que nous avons pu avoir ensemble et pour l'atmosphère amicale dans laquelle j'ai pu effectuer ce travail.

- S O M M A I R E -

	<u>Pages</u>
<u>INTRODUCTION</u>	1
 <u>PREMIERE PARTIE : OXYDATION DE L'HYDROGENE DANS LES MELANGES EAU-ACETONITRILE</u>	 4
I - <u>PRINCIPALES DONNEES SUR LES ELECTRODES A HYDROGENE EN MILIEU AQUEUX ET NON AQUEUX</u>	4
II - <u>ETUDE EXPERIMENTALE DU SYSTEME $H_2 - H^+$ DANS LES MELANGES EAU-ACETONITRILE</u>	7
II.1.- Variation des intensités limites	7
II.2.- Allure des courbes intensité-potentiel	8
 <u>DEUXIEME PARTIE : OXYDATION DU METHANOL DANS LES MELANGES EAU-ACETONITRILE</u>	 12
I - <u>PRINCIPALES DONNEES SUR L'OXYDATION DES HYDROCARBURES ET DES ALCOOLS EN MILIEU AQUEUX ET NON AQUEUX</u>	12
II- <u>ETUDE EXPERIMENTALE DE L'OXYDATION DU METHANOL DANS LES ME- LANGES EAU-ACETONITRILE</u>	14
II.1.- Courbes intensité-potentiel dans les mélanges eau-acétonitrile	14
II.2.- Généralisation à d'autres solvants et d'autres alcools	17
 <u>TROISIEME PARTIE : OXYDATION ELECTROCHIMIQUE DE QUELQUES ALCOOLS AROMATIQUES DANS L'ACETONITRILE</u>	 20
 <u>INTRODUCTION</u>	 20
I - <u>SCHEMA GENERAL DES REACTIONS CONDUISANT DE L'ALCOOL A L'ALDEHYDE</u>	23
II - <u>ETUDE DES COURBES INTENSITE-POTENTIEL</u>	26
II.1.- Caractéristiques générales des courbes intensité-potentiel	27
II.2.- Influence de la concentration en alcool	29

II.3.- Conclusions relatives au schéma réactionnel	29
III - <u>ELECTROLYSE ET IDENTIFICATION DES PRODUITS</u>	32
III.1.- Recherche de l'aldéhyde	32
III.1.1.- Coulométries	34
III.1.2.- Electrolyses préparatives	36
III.1.3.- Résultats d'ensemble	40
III.2.- Recherche des espèces intermédiaires	41
III.2.1.- Résultats	43
III.2.2.- Discussion	44
III.2.3.- Conclusion	48
III.3.- Recherche des produits secondaires	49
III.3.1.- Produits dimérisés	51
III.3.2.- Autres produits secondaires	54
III.3.3.- Généralisation à l'alcool furfurylique	58
<u>CONCLUSION GENERALE</u>	60
<u>ANNEXE I : DISPOSITIF EXPERIMENTAL UTILISE POUR LES ELECTROLYSES</u> (3ème partie § III.1.)	65
<u>ANNEXE II: PREPARATION DES 2-4-DINITROPHENYLHYDRAZONES</u> (3ème partie § III.1.)	66
<u>ANNEXE III: CHROMATOGRAPHIE SUR COUCHES MINCES</u> (3ème partie § III.1.)	67
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	

Si l'oxydation électrochimique n'a pas encore trouvé dans la préparation électrolytique industrielle les applications auxquelles elle pourrait sans doute donner lieu, elle constitue par contre, grâce à la réalisation des piles à combustibles, un procédé intéressant de transformation directe de l'énergie chimique en énergie électrique. Parmi les différents combustibles susceptibles d'être utilisés dans une pile, l'hydrogène tient la première place car il possède l'avantage de s'oxyder dès la température ordinaire pour des systèmes d'électrodes et d'électrolytes divers; il peut en outre être fourni soit directement, soit par conversion d'autres combustibles. En dehors de l'hydrogène, de nombreux travaux ont été effectués sur les hydrocarbures, bien que la difficulté à les oxyder électrochimiquement constitue un facteur défavorable. Cependant en utilisant des températures élevées et des milieux électrolytiques convenablement choisis, on peut améliorer dans une certaine mesure leur réactivité. Outre les hydrocarbures proprement dits, on peut envisager d'utiliser comme combustibles de piles certains dérivés oxygénés, qui présentent l'avantage de s'oxyder plus facilement, et ceci dès la température ordinaire.

Dans l'optique de leur utilisation comme combustibles de piles, l'étude de tous ces composés s'est évidemment limitée aux milieux aqueux. Il apparaît dans ces conditions différentes difficultés dans l'étude des mécanismes, dont certaines sont dues au milieu réactionnel lui-même. C'est ainsi qu'un combustible qui ne s'oxyde que pour des potentiels très positifs ne pourra être utilisé car l'eau s'oxydera toujours avant ou en même temps; mais en reculant le mur d'oxydation par l'utilisation d'un solvant moins oxydable que l'eau, on peut élargir le domaine de choix des combustibles. En outre, l'eau peut dans certains cas venir compliquer les mécanismes en donnant lieu à des réactions chimiques avec les intermédiaires. Considérons par exemple l'oxydation du méthanol, qui s'effectue selon le schéma suivant, en milieu aqueux acide :

métanol $\longrightarrow$ aldéhyde formique $\longrightarrow$ acide formique $\longrightarrow$ gaz carbonique

.../...

Si ce mécanisme est avantageux pour une pile, grâce à l'oxydation totale du méthanol, par contre d'un point de vue théorique il reste complexe, non seulement à cause du nombre d'étapes électrochimiques, mais aussi à cause des réactions chimiques de l'eau avec les intermédiaires : on voit en effet que pour passer par exemple de l'aldéhyde à l'acide, l'eau interviendra pour fournir l'atome d'oxygène supplémentaire.

C'est donc pour ces deux raisons : augmenter le choix des combustibles possibles en reculant le mur du solvant et simplifier les mécanismes en supprimant certaines réactions chimiques dues à l'eau, que nous nous sommes orientés vers l'étude de l'oxydation électrochimique des combustibles en milieu non aqueux. Cette idée a constitué le point de départ de ce travail. Nous pensions l'appliquer plus particulièrement à l'étude du mécanisme d'oxydation du méthanol, laquelle ayant déjà été effectuée d'une manière très précise en milieu aqueux, pouvait donner lieu à une fructueuse comparaison d'un milieu à l'autre.

Dans une première étape nous avons passé en revue toute une série de combustibles : hydrogène, alcools, hydrocarbures, en traçant leur courbe d'oxydation en milieu non aqueux et en comparant les résultats obtenus avec ceux décrits pour les milieux aqueux. Les résultats obtenus furent à première vue assez différents des résultats escomptés : en effet il semblait que le choix des combustibles devenait non pas plus large mais au contraire plus restreint. C'est ainsi que les hydrocarbures saturés, comme dans l'eau d'ailleurs ne s'oxydaient pas à température ordinaire, mais, phénomène plus important, le méthanol ne donnait lui non plus aucune courbe d'oxydation, ce dernier résultat ayant d'ailleurs pu être généralisé à d'autres solvants; seul parmi les combustibles courants l'hydrogène semblait réactif dans tous les milieux. Nous avons alors tenté de proposer une interprétation de ces résultats. Puis, nous étant fixé initialement pour but l'étude d'un mécanisme d'oxydation, plus particulièrement celui d'un alcool, et ne pouvant étudier un alcool aliphatique simple, nous avons alors choisi parmi la liste des alcools électro-actifs en milieu organique, quelques-

.../...

uns de ceux correspondant aux structures les plus simples. L'établissement de cette liste s'est basé essentiellement sur les données de la littérature et il a été justifié en partie par des considérations structurales que nous exposerons. Les alcools retenus pour notre étude expérimentale sont divers alcools aromatiques (ou de type aromatique) : alcools anisique, furfurylique, et cinnamique, pour lesquels nous avons cherché à étudier le mécanisme détaillé de l'oxydation : établissement du schéma réactionnel, mise en évidence des différentes réactions électrochimiques et chimiques, influence de la vitesse de ces réactions sur le déroulement de l'oxydation, mise en évidence d'espèces intermédiaires.

Notre exposé comprendra donc trois parties : dans la première partie nous présenterons une étude comparée de l'oxydation de l'hydrogène dans l'eau et l'acétonitrile; dans la deuxième partie, nous étudierons le comportement du méthanol dans l'eau et l'acétonitrile, avec un rappel complémentaire des données concernant les hydrocarbures et les alcools aliphatiques en général, enfin dans la troisième partie nous étudierons plus particulièrement quelques alcools aromatiques dans l'acétonitrile, cette dernière étude étant menée de façon détaillée du point de vue expérimental, de manière à pouvoir proposer un mécanisme de l'oxydation.

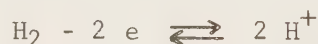
Dans tout ce travail expérimental, l'acétonitrile a été choisi comme solvant à cause de son grand domaine d'électroactivité, de son pouvoir dissolvant élevé vis-à-vis de nombreux composés, et de son inertie chimique. Cependant, certains résultats obtenus, notamment à propos des alcools aliphatiques, pourront être généralisés à l'ensemble des solvants couramment utilisés en électrochimie.

PREMIERE PARTIE

OXYDATION DE L'HYDROGENE DANS LES MELANGES EAU-ACETONITRILE

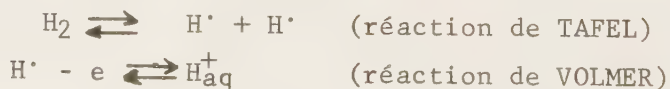
I - PRINCIPALES DONNEES SUR LES ELECTRODES A HYDROGENE EN MILIEU AQUEUX
ET NON AQUEUX

En milieu aqueux, les études sur l'électrode à hydrogène sont très nombreuses, cette électrode ayant souvent été utilisée comme référence. En effet, le système oxydo-réducteur H_2-H^+ , correspondant à la réaction globale : $2 H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$ peut être assimilé à un système rapide, sur platine platiné : une électrode plongeant dans une solution acide ou barbote de l'hydrogène prend immédiatement le potentiel d'équilibre donné par la formule de NERNST; pour tout potentiel supérieur au potentiel d'équilibre, on oxyde l'hydrogène avec une vitesse notable; pour tout potentiel inférieur au potentiel d'équilibre, on réduit les ions H^+ . Certains auteurs ⁽¹⁾ assimilent ce système à un système électrochimique simple, en donnant à la courbe intensité-potentiel l'équation correspondant à un système simple rapide à deux électrons :



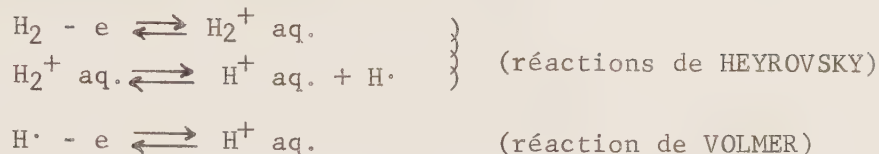
En réalité, le comportement électrochimique du système $H_2 - H^+$ est beaucoup plus complexe. VETTER ⁽²⁾ dans une synthèse des divers travaux effectués jusqu'à ce jour sur cette question montre qu'on peut considérer pour l'électrode à hydrogène l'un des deux mécanismes suivants :

- soit le mécanisme de VOLMER-TAFEL :



.../...

- soit le mécanisme de VOLMER- HEYROVSKY



Dans chaque cas, on voit qu'il intervient en plus des réactions électrochimiques des réactions purement chimiques qui ne dépendent pas du potentiel de l'électrode : soit la dissociation des molécules d'hydrogène en atomes, soit la dissociation de leur forme oxydée H_2^+ en atome et proton. Dans ces conditions l'utilisation de l'équation de la courbe intensité-potentiel d'un système simple pour décrire le comportement du système $\text{H}_2 - \text{H}^+$ ne saurait donc être considérée que comme une approximation très grossière.

En milieux non aqueux, l'utilisation de l'électrode à hydrogène est beaucoup moins fréquente. Quelques mesures de forces électromotrices de piles montrent que le système $\text{H}_2 - \text{H}^+$ peut encore être considéré comme rapide, par exemple dans l'acétone ⁽³⁾ ou l'acide acétique ⁽⁴⁾. Plus particulièrement en ce qui concerne l'acétonitrile, si la réduction polarographique des ions H^+ ⁽⁵⁾ a donné lieu à quelques publications, l'oxydation électrochimique de l'hydrogène a été beaucoup moins étudiée : PLESKOV ⁽⁶⁾ a déterminé le potentiel d'équilibre du système $\text{H}_2 - \text{H}^+$ sur platine platiné en milieu HClO_4 10^{-2} N par rapport à une électrode de référence $\text{Ag} - \text{Ag}^+ \cdot 10^{-2}$ M et VEDEL et TREMILLON ⁽⁷⁾ ont oxydé l'hydrogène pour former des ions H^+ par électrolyse dans une solution de perchlorate de sodium.

D'après les résultats obtenus par ces auteurs, on peut tirer deux conclusions principales : d'une part, l'intensité de diffusion de l'hydrogène est beaucoup plus élevée dans les solvants organiques que dans l'eau (ceci est attribué à l'augmentation de solubilité de l'hydrogène et pour certains auteurs ⁽⁸⁾ également à l'augmentation du coefficient de diffusion), d'autre part, on cons-

.../...

tate une moins bonne reproductibilité du potentiel d'équilibre et une moins bonne stabilité des intensités de diffusion ⁽⁷⁾, en fonction du temps. C'est pourquoi JANZ, dans son livre Référence Electrodes ⁽⁹⁾ en conclut que l'électrode à hydrogène n'est pas utilisable dans l'acétonitrile en particulier. J. DESBARRES ⁽¹⁰⁾, attribuant l'irréproductibilité dans le tracé des courbes intensité-potentiel à l'eau retenue par le noir de platine au cours du platinage, propose une nouvelle méthode de platinage électrochimique permettant d'opérer en milieu totalement anhydre. Nous n'avons pas retenu cette méthode pour l'étude expérimentale qui va suivre car elle conduit malheureusement à des dépôts peu adhérents.

.../...

II - ETUDE EXPERIMENTALE DU SYSTEME $H_2 - H^+$ DANS LES MELANGES EAU-ACETONITRILE

De manière à déterminer l'influence de l'acétonitrile sur le comportement du système $H_2 - H^+$ sur platine platiné, nous avons travaillé sur des mélanges eau-acétonitrile en proportions variables. L'électrolyte support est le perchlorate de sodium 0,1 M; la concentration en ions H^+ est de $4,2 \cdot 10^{-3}$ M, fixée par addition d'acide perchlorique; les solutions sont saturées en hydrogène par barbotage sous la pression atmosphérique. Nous ne reproduirons pas ici les méthodes expérimentales utilisées ainsi que les détails des discussions, qui ont fait l'objet d'une publication ⁽¹¹⁾. Nous nous contenterons d'indiquer les principaux résultats obtenus et les conclusions auxquelles nous avons pu aboutir.

II-1 - Variation des intensités limites

Nous avons tracé figure 1 les courbes intensité potentiel du système $H_2 - H^+$, sur une électrode rotative à disque de platine platiné, pour les différents milieux étudiés. Les valeurs numériques des intensités de diffusion pour l'hydrogène d'une part : i_{H_2} et les ions H^+ d'autre part : i_{H^+} sont données dans le tableau I.

La figure 2 représente la variation de l'intensité limite de diffusion des ions H^+ en fonction de la concentration en eau; on observe une décroissance de i_{H^+} avec la concentration; la valeur de i_{H^+} ne change pratiquement plus à partir d'une concentration 15 M en eau. Un calcul simple montrerait que la variation de i_{H^+} due à une variation de la viscosité du milieu est négligeable vis-à-vis de la variation observée. On peut donc conclure que la variation de l'intensité de diffusion des ions H^+ est principalement due à une variation du coefficient de diffusion D_{H^+} avec le milieu considéré. On trouve dans l'acétonitrile une valeur $D_{H^+} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ environ 5 fois plus faible que celle mesurée dans l'eau. Ce résultat peut s'expliquer par le fait que dans l'eau la migration des ions H^+ s'effectue suivant un mécanisme particulier ⁽¹²⁾ totalement différent de

celui des autres ions, et dû essentiellement à la structure des molécules d'eau. Il n'y a donc pas de raison pour retrouver ce mécanisme dans d'autres solvants.

La figure 3 représente la variation du courant limite de diffusion i_{H_2} de l'hydrogène en fonction de la concentration en eau. On voit qu'à partir d'un mélange 50-50, i_{H_2} croît très rapidement quand la teneur en eau décroît. Il est difficile de conclure sur la cause essentielle de la variation de i_{H_2} , car trois facteurs varient quand on change de milieu : la viscosité de la solution, le coefficient de diffusion D_{H_2} des molécules d'hydrogène et la solubilité. Nous n'avons pas pu trouver dans la littérature de renseignements concernant la solubilité de l'hydrogène dans l'acétonitrile. Cependant, les tables de constantes donnent, pour différents solvants organiques, des solubilités 5 à 6 fois plus grandes que celles trouvées dans l'eau. Si on suppose que le coefficient de diffusion de l'hydrogène varie relativement peu lorsqu'on passe de l'eau à l'acétonitrile, la forte augmentation de l'intensité de diffusion de H_2 serait due à la plus grande solubilité de H_2 dans l'acétonitrile. La valeur de l'intensité obtenue nous permet de penser que l'hydrogène est 6 à 7 fois plus soluble dans l'acétonitrile que dans l'eau, la variation due à la viscosité étant, nous l'avons vu précédemment, négligeable là aussi par rapport à la variation observée.

II-2 - Allure des courbes intensité-potentiel

La courbe intensité-potentiel du système $H_2 - H^+$ sur platine platiné est donnée, d'après J. COURTOT ⁽¹⁾ par l'équation suivante :

$$E_{mv} = 30 \log_{10} \frac{k_{H_2}}{2} + 30 \log_{10} \frac{(i - i_{H^+})^2}{i_{H_2} - i}$$

k_{H^+}

qui correspond à l'équation d'un système simple rapide à 2 électrons.

La courbe $E = g \left[\log_{10} \frac{(i - i_{H^+})^2}{i_{H_2} - i} \right]$ est donc théoriquement une droite de pente : 30 mv/unité de log.. Expérimentalement on constate sur la figure 4 que les points obtenus sont alignés dans le cas des milieux riches en eau jusque

.../...

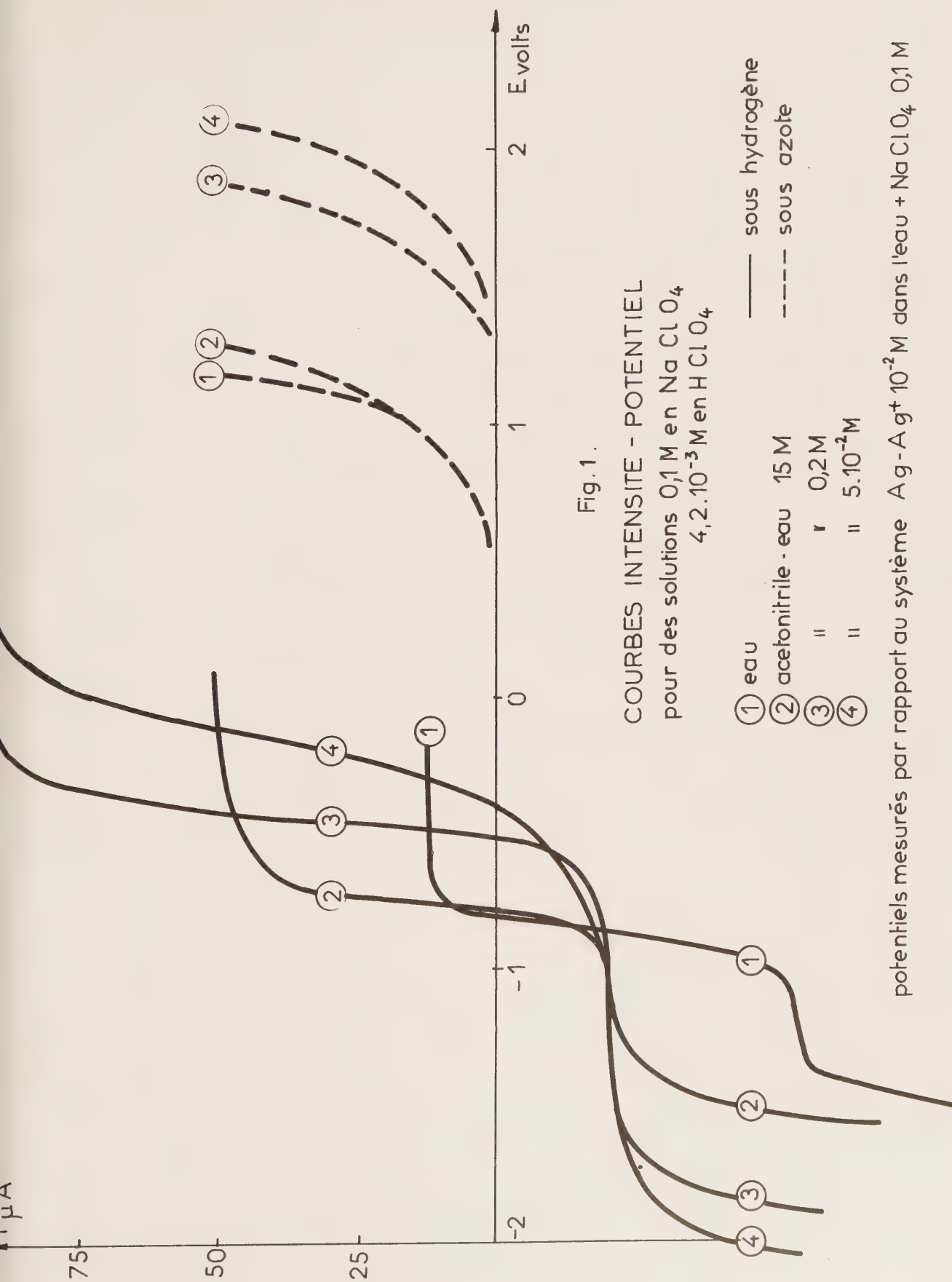
- TABLEAU I -

Teneur en eau	i_{H_2} (μA)	i_{H^+} (μA)
100 % (en vol.)	12,5	- 54
75 % -	14,5	- 43
50 % -	34	- 31
20 M	36	- 24
15 M	50	- 20
10 M	58	- 21
5 M	72	- 18
2 M	92	- 17
1 M	92	- 15
0,5 M	92	- 19,5
0,2 M	92	- 19
0,04 M	96	- 20

VALEURS DES INTENSITES DE DIFFUSION DE L'HYDROGENE ET DES IONS H^+
DANS LES MELANGES EAU-ACETONITRILE

i_{H_2} intensité de diffusion de l'hydrogène

i_{H^+} intensité de diffusion des ions H^+



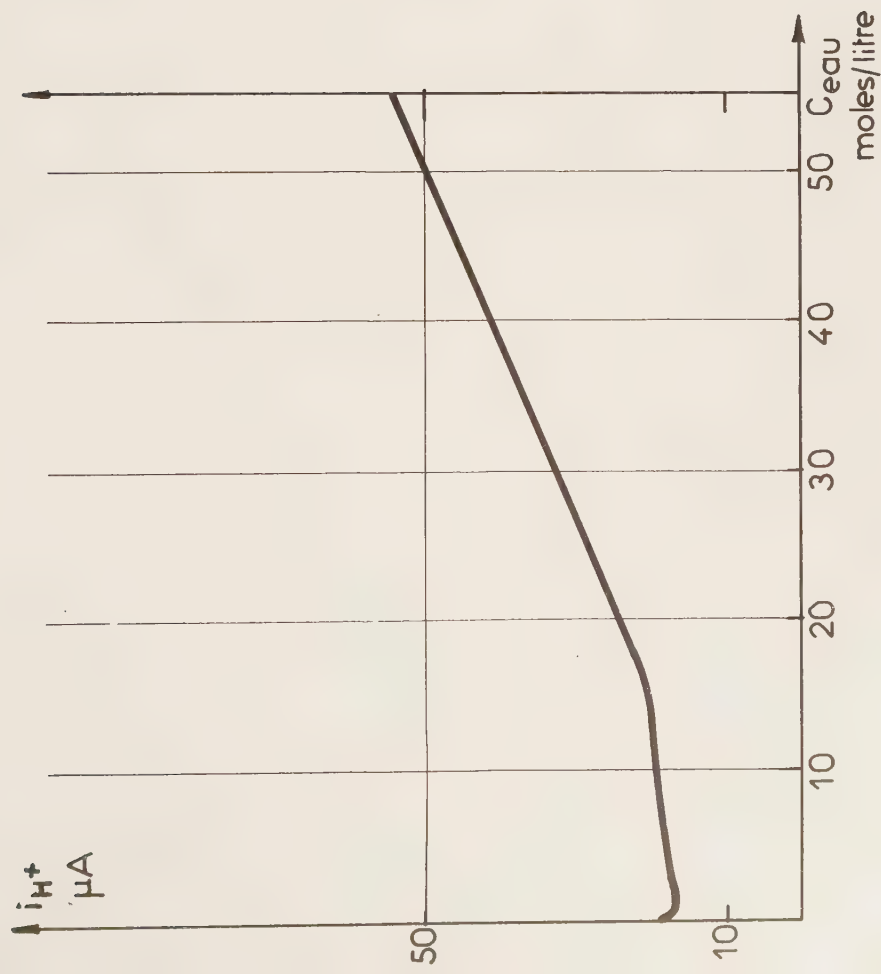


Fig. 2

Variation de i_{H^+} avec la concentration molaire en eau

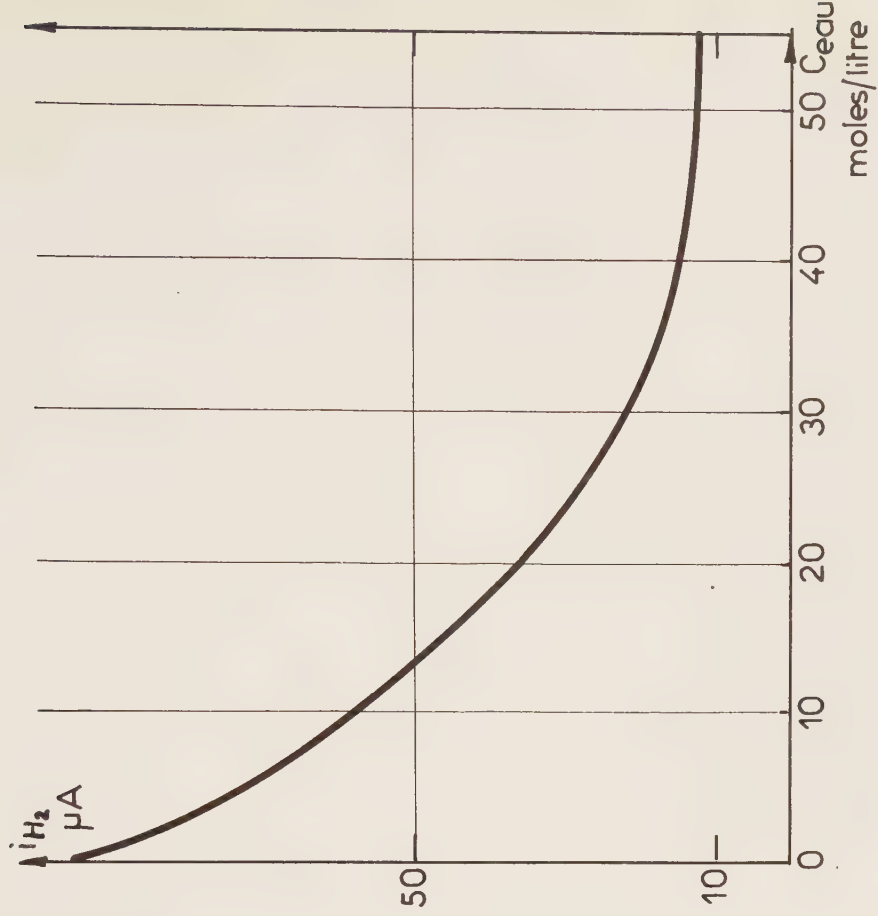


Fig. 3

Variation de i_{H_2} avec la concentration molaire en eau

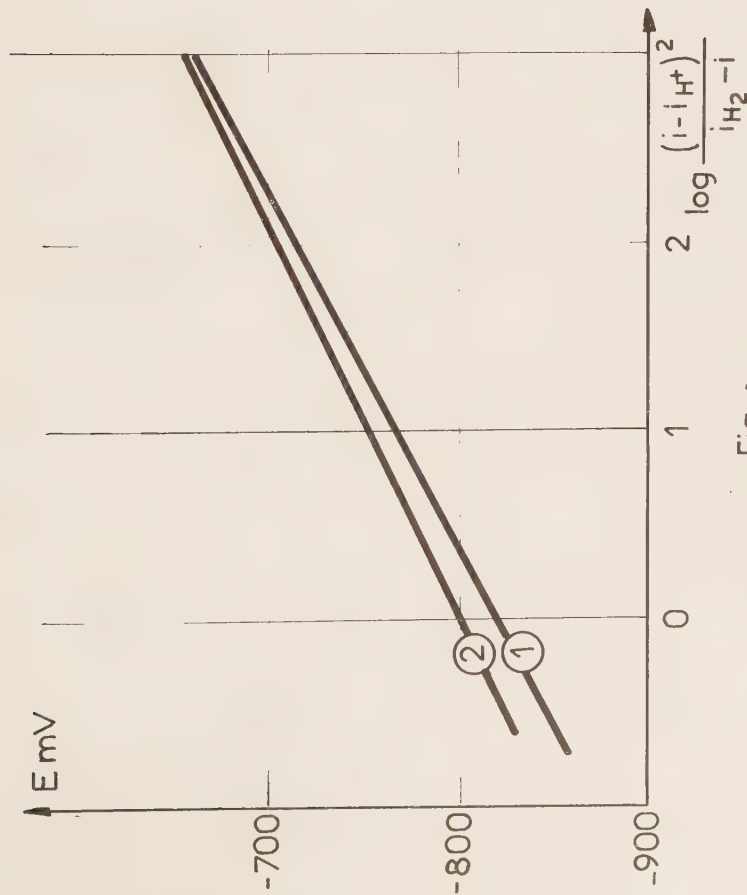


Fig. 4.

H_2 (sat) - H^+ ($4,2 \cdot 10^{-3}$ M)

① Na ClO_4 0,1 M - eau

② Na ClO_4 0,1 M - eau 50% - acétonitrile

potentiels mesurés par rapport à l'électrode de référence

Ag - Ag^+ 10^{-2} M en milieu aqueux.

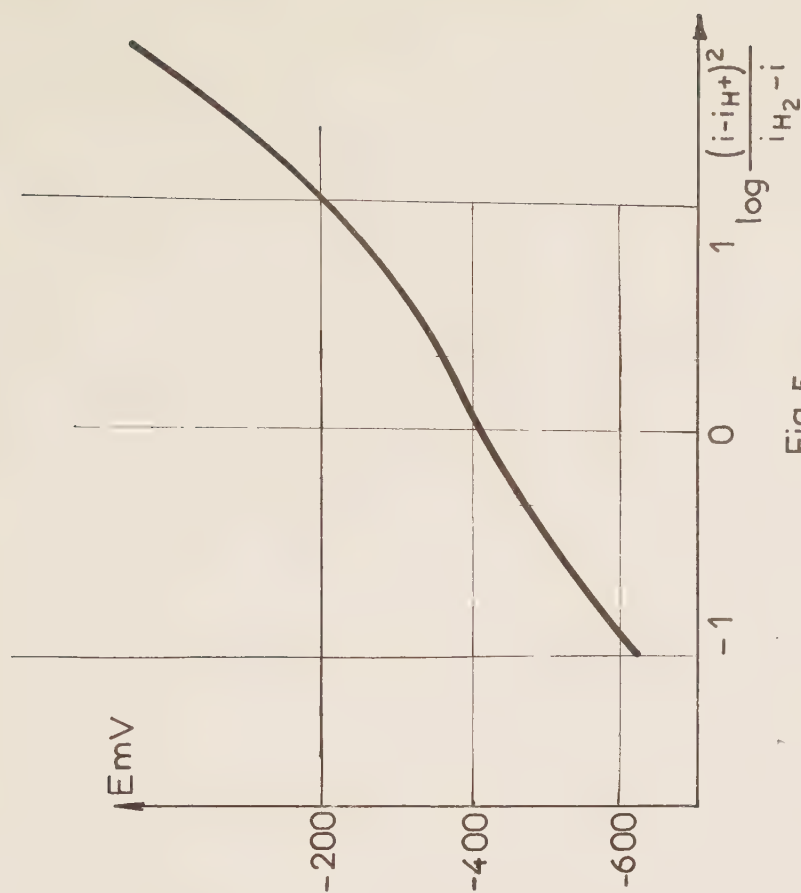


Fig. 5.

H_2 (sat) - H^+ ($4,2 \cdot 10^{-3}$ M)

Na ClO_4 0,1 M eau $4 \cdot 10^{-2}$ M - acétonitrile

potentiels mesurés par rapport à l'électrode

de référence Ag - Ag^+ 10^{-2} M en milieu aqueux

vers les milieux 10 M, mais la pente est de l'ordre de 50 à 60 mv par unité de log. A partir de la concentration 2 M en eau, les points ne sont plus alignés, comme le montre la figure 5.

Il faut remarquer que pour de telles électrodes de platine platiné l'irreproductibilité est généralement très importante. En effet, l'état de surface est beaucoup moins bien défini que sur goutte de mercure où la surface se retrouve identique à chaque nouvelle mesure; certes on s'efforce en contrôlant le platinage de reproduire toujours le même état de surface, mais dès lors que l'électrode travaille, cet état est modifié. Seul le palier de diffusion échappe à cette restriction et permet le calcul d'un coefficient de diffusion ou d'une solubilité; il ne dépend en effet que de la surface géométrique de l'électrode.

Le résultat observé dans l'eau, à savoir une pente de 60 mv/unité de log, nous confirme bien le fait qu'on ne peut pas assimiler le système à un système simple rapide à 2 électrons. En ce qui concerne la déformation de la courbe dans les milieux riches en acétonitrile, il n'est pas possible d'en tirer une conclusion sur les vitesses des réactions chimiques ou électrochimiques. Tout ce que l'on peut dire c'est que la pente de la courbe étant moins grande, le potentiel d'équilibre risque d'être moins bien défini, donc que l'électrode à hydrogène ne sera sans doute pas d'un emploi aussi sûr dans l'acétonitrile que dans l'eau. Notons aussi qu'en dépit du montage à 3 électrodes il intervient une légère chute ohmique qui joue aussi sur la pente des courbes.

Ceci étant, à quoi faut-il attribuer cette différence de comportement d'un milieu à l'autre. Reprenon par exemple le premier schéma d'oxydation donné par VETTER ⁽²⁾, qui semble le plus probable :



Il est bien connu en catalyse classique pour diverses réactions faisant intervenir l'hydrogène que certaines substances organiques jouent le rôle de poison vis-à-vis du catalyseur : c'est le cas notamment de corps à fonction $-C\equiv N$. En électrochimie certains auteurs ⁽¹³⁾ montrent que la diminution de la vitesse d'oxydation de l'hydrogène sur platine platiné avec l'addition de molécules organiques telles que l'acide phénylacétique ou l'alcool isoamylique est due à l'adsorption de ces substances à l'électrode. On peut donc penser que l'adsorption de molécules d'acétonitrile viendra profondément modifier la vitesse de la réaction chimique de dissociation de la molécule d'hydrogène : $H_2 \rightarrow H^\cdot + H^\cdot$; son influence sera par contre moins importante sur la réaction électrochimique : $H^\cdot - e \rightarrow H^+$, qu'il est logique de supposer rapide dans l'eau comme dans l'acétonitrile (14).

REMARQUE : Indépendamment de ces variations de vitesse dues à l'adsorption des molécules de solvant à la surface de l'électrode, on note une variation du potentiel normal du système $H_2 - H^+$ par rapport au système $Ag - Ag^+$ quand on passe de l'eau à l'acétonitrile (figure 6). Cette variation traduit un changement dans la solvatation des ions quand on passe de l'eau à l'acétonitrile.

CONCLUSION

Par rapport aux résultats obtenus en milieu aqueux, l'analyse des courbes intensité-potentiel du système $H_2 - H^+$ dans les milieux de plus en plus riches en acétonitrile nous a permis de mettre en évidence :

- 1 - une augmentation de solubilité de l'hydrogène,
- 2 - une diminution du coefficient de diffusion des ions H^+ ,
- 3 - une diminution de la pente des courbes intensité-potentiel, attribuable à une adsorption du solvant à la surface de l'électrode.

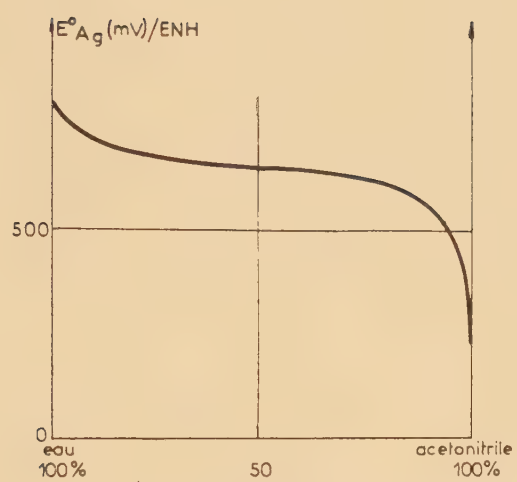


Fig. 6.

Variation du potentiel normal du système $Ag-Ag^{+}$ par rapport à l'électrode normale à hydrogène dans le même milieu.

Du point de vue pratique, le premier phénomène apparaît intéressant puisqu'il permet de gagner sur les densités de courant obtenues avec une électrode à gaz, grâce à l'augmentation de la solubilité. Le deuxième et surtout le troisième phénomène (irréversibilité plus grande de la réaction électrochimique) conduisent par contre à de premières restrictions sur l'utilisation de l'acétonitrile en tant que solvant.

DEUXIEME PARTIE

OXYDATION DU METHANOL DANS LES MELANGES EAU-ACETONITRILE

I - PRINCIPALES DONNEES SUR L'OXYDATION DES HYDROCARBURES ET DES ALCOOLS EN MILIEU AQUEUX ET NON AQUEUX

En milieu aqueux les possibilités d'oxydation des hydrocarbures ont été analysées dans une revue bibliographique que nous avons publiée antérieurement ⁽¹⁵⁾. D'une manière générale on peut en déduire que les hydrocarbures aliphatiques sont difficiles à oxyder, même sur des électrodes à haut pouvoir catalytique (platine à grande surface). A température ordinaire, on observe une surtension importante et les densités de courant sont faibles et instables; en opérant vers des températures de l'ordre de 100 °C on arrive à obtenir des intensités plus grandes, la surtension reste toutefois très importante. En ce qui concerne la nature des produits d'oxydation, on note une forte proportion de gaz carbonique. Les hydrocarbures aromatiques s'oxydent à des potentiels encore plus positifs interférant avec l'oxydation même de l'eau. L'oxydation, cette fois, n'est pas totale et elle peut conduire à certains intermédiaires oxygénés intéressants tels que quinones ou hydroquinones; dans certaines conditions on peut également observer des réactions de duplication.

Toujours sur des électrodes de platine, les alcools aliphatiques commencent à s'oxyder à des potentiels de + 400 à 500 mV par rapport à l'hydrogène. Les alcools primaires conduisent en général à la formation d'acides, les alcools secondaires aux cétones; les alcools tertiaires sont par contre plus difficilement oxydables. Le méthanol s'oxyde jusqu'au CO_2 sans qu'il soit possible à un potentiel donné de s'arrêter au formol ou à l'acide formique; ceci a été montré par M. PRIGENT ⁽¹⁶⁾ qui, en suivant la concentration des produits intermédiaires a pu établir leur loi de variation au cours de l'électrolyse. Dans le cas de certains alcools aliphatiques simples, tout particulièrement du méthanol, de nombreux auteurs ⁽¹⁷⁾ se sont intéressés depuis quelques années aux mécanismes intimes à l'électrode, en particulier aux phénomènes

d'adsorption; ils ont cherché à déterminer la nature de ces mécanismes d'adsorption et l'influence de leur vitesse sur le processus d'oxydation.

Quant aux alcools aromatiques, leur oxydation ne s'effectue dans l'eau que pour des potentiels très positifs; on a réussi par exemple à oxyder l'alcool benzylique en acide benzoïque avec un assez bon rendement tout en oxydant l'eau partiellement.

En milieu non aqueux, les études sur l'oxydation électrochimique de combustibles sont beaucoup plus limitées. Quelques auteurs ont étudié l'oxydation des hydrocarbures aromatiques, souvent dans l'acétonitrile anhydre ⁽¹⁸⁾, ce qui permet dans certains cas de mettre en évidence des cations intermédiaires plus stables qu'en milieu aqueux. Quant aux alcools, seuls quelques alcools aromatiques ont été oxydés électrochimiquement sur platine dans l'acétonitrile anhydre par LUND ⁽¹⁹⁾; l'étude s'est en général limitée au tracé de la courbe intensité-potentiel; seul l'alcool anisique a été électrolysé et son produit d'oxydation, l'aldéhyde anisique, a été identifié. Nous n'avons pas trouvé de données concernant l'oxydation des alcools aliphatiques, et du méthanol en particulier, en milieu non aqueux.

II - ETUDE EXPERIMENTALE DE L'OXYDATION DU METHANOL DANS LES MELANGES EAU-ACETO-NITRILE

Compte tenu des difficultés que l'on pouvait prévoir pour les hydrocarbures aussi bien en milieu aqueux qu'en milieu non aqueux, notre choix s'est fixé sur les alcools et tout d'abord sur le méthanol, étant donné les nombreuses données accumulées sur cet alcool en milieu aqueux. On pouvait d'autre part espérer qu'en milieu anhydre il serait possible d'éviter l'oxydation totale et d'arriver à synthétiser un intermédiaire particulièrement intéressant, le formol.

Pour étudier l'influence du milieu sur l'oxydation du méthanol, nous avons appliqué la méthode utilisée pour l'hydrogène : nous avons tracé les courbes intensité-potentiel pour des mélanges eau-acétonitrile en proportions variables et cherché à interpréter la déformation de ces courbes d'un milieu à l'autre. Nous avons ensuite effectué divers essais pour généraliser les résultats obtenus à d'autres solvants et d'autres alcools.

II-1. Courbes intensité-potentiel dans les mélanges eau-acétonitrile

Nous avons choisi pour électrolyte support commun à tous les milieux, l'acide perchlorique; en effet, l'acide perchlorique étant un acide fort à la fois dans l'eau et l'acétonitrile, ceci présente l'avantage d'opérer à concentration constante en ions H^+ .

Les courbes sont tracées dans les conditions habituelles sur une électrode rotative à disque de platine platiné; les potentiels sont mesurés par rapport à une électrode de référence $Ag-Ag^+ 10^{-2}$ M dans le même milieu.

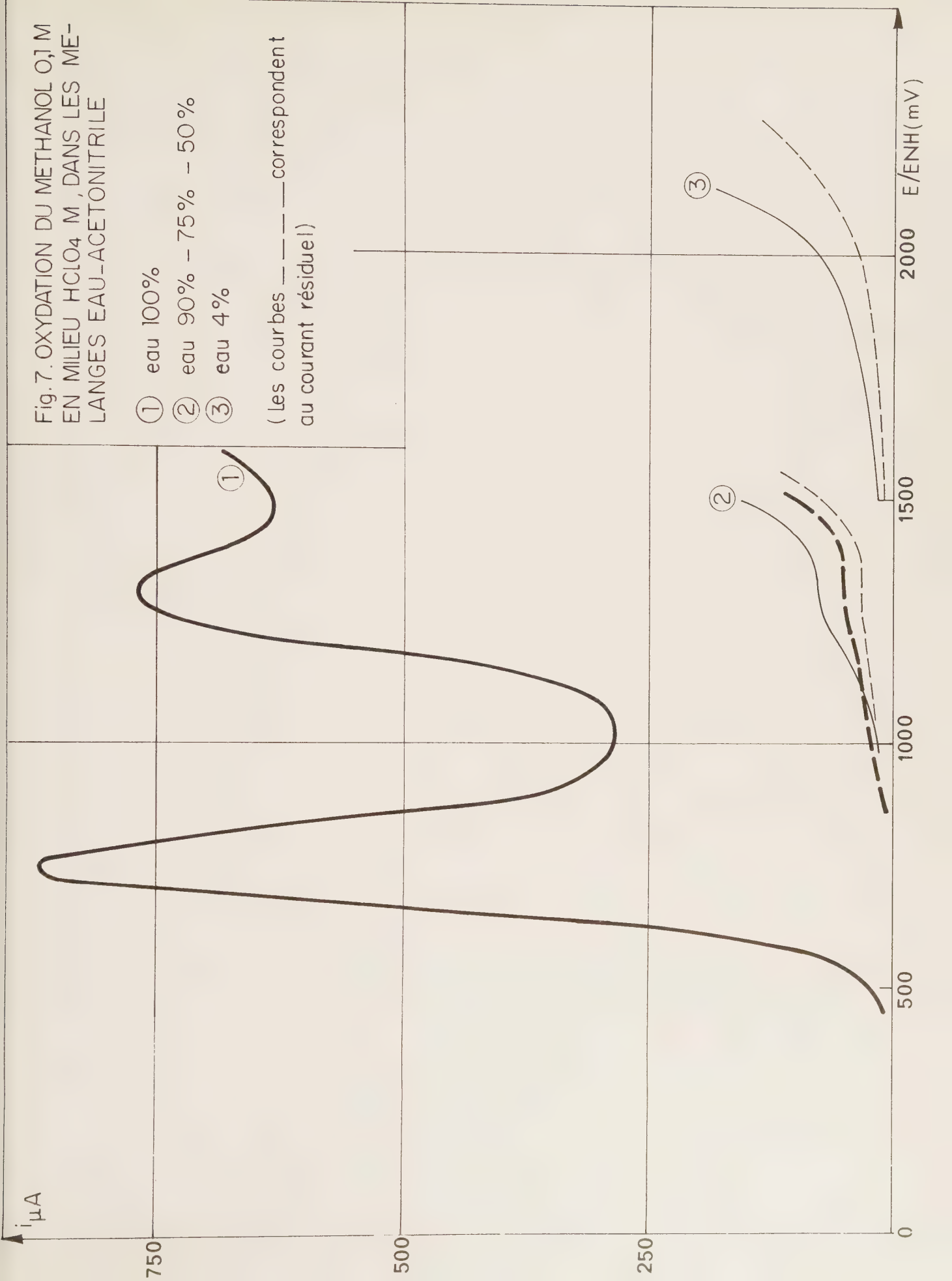
Sur la figure 7 nous donnons les courbes obtenues pour une concentration en méthanol de 0,1 M et différentes teneurs en eau décroissant de 100 % à 4 %, les potentiels étant rapportés à l'électrode normale à hydrogène dans chacun

.../...

Fig.7. OXYDATION DU METHANOL 0,1 M
 EN MILIEU HClO_4 M, DANS LES ME-
 LANGES EAU-ACETONITRILE

- ① eau 100%
- ② eau 90% - 75% - 50%
- ③ eau 4%

(Les courbes — — — correspondent
 au courant résiduel)



des milieux en utilisant les résultats du chapitre précédent. On voit sur cette figure que dès la teneur en acétonitrile de 10 %, il n'y a plus de vague d'oxydation du méthanol. On a également vérifié l'absence de vague d'oxydation dans l'acétonitrile pour des milieux neutres non tamponnés (NaClO_4 0,1 M) et basiques (di-phénylguanidine 0,1 M, pyridine 0,1 M) sur platine platiné et platine poli.

Ce résultat nous a donc conduits à tracer la courbe pour des concentrations très faibles en acétonitrile. Nous donnons figure 8 les résultats obtenus pour l'oxydation du méthanol 10^{-2} M en solution aqueuse dans l'acide perchlorique 1 M et pour des teneurs en acétonitrile respectivement de 0, $2 \cdot 10^{-4}$, $4 \cdot 10^{-4}$, $8 \cdot 10^{-4}$ et $2 \cdot 10^{-3}$ M; ces courbes ne sont pas d'une très grande reproductibilité en intensités du fait qu'elles correspondent à une partie non pas limitée par la diffusion mais par la réaction d'oxydation. Quoiqu'il en soit, on voit sur cette figure qu'il suffit d'une concentration d'acétonitrile 50 fois plus faible que celle du méthanol pour changer la courbe d'oxydation, et d'une concentration 5 à 10 fois plus faible pour rendre cette oxydation pratiquement négligeable, sauf peut être au voisinage du mur d'oxydation du solvant qui semble se rapprocher en présence de méthanol (figure 7).

Ces expériences ne nous permettent pas de donner une interprétation quantitative des courbes observées; elles nous permettent cependant de supposer que ces anomalies sont dues à des phénomènes d'adsorption, déjà évoqués à propos de l'hydrogène, mais qui seraient cette fois amplifiés.

Le problème se pose donc de savoir pourquoi ces phénomènes d'inhibition dûs à l'adsorption sont amplifiés lorsqu'on passe de l'hydrogène au méthanol : une interprétation précise nécessiterait que l'on explicite les mécanismes réactionnels dans chacun des cas et que l'on écrive pour le méthanol des schémas comparables à ceux que nous avons évoqués pour l'hydrogène (cf. Première Partie). En milieu aqueux la réaction d'oxydation du méthanol ne s'arrêtant pas à un intermédiaire défini mais allant jusqu'au stade ultime de l'oxydation (CO_2), le

schéma réactionnel devra nécessairement comporter un très grand nombre d'étapes. Nous renoncerons donc ici à le discuter en détail en préférant nous contenter d'une justification plus empirique basée sur la comparaison du comportement de l'hydrogène et du méthanol sur des électrodes diversement platinées.

En ce qui concerne l'hydrogène, on sait qu'il n'est pas nécessaire de mettre en oeuvre des quantités de platine importantes et que la courbe intensité-potentiel reste inchangée lorsque l'on met en oeuvre des électrodes recouvertes d'un très faible dépôt de noir de platine (il est même possible ⁽²⁰⁾ d'obtenir une courbe d'allure normale sur une électrode de platine polie pour autant que cette dernière ait subi certains prétraitements oxydo-réducteurs susceptibles vraisemblablement de lui conférer une certaine surface).

Il n'en est pas de même pour le méthanol, combustible pour lequel on observe un déplacement progressif des courbes intensité-potentiel vers les potentiels positifs, au fur et à mesure que l'on diminue les quantités de platine ⁽¹⁶⁾. Lorsque les quantités de platine deviennent trop faibles et en particulier sur platine poli, même prétraité, on n'observe plus aucune courbe.

L'empoisonnement du platine par l'acétonitrile se ramenant en fait à une diminution de la surface ou de la quantité de platine utilisé, on conçoit alors que ce dernier soit beaucoup plus marqué dans le cas du méthanol que de l'hydrogène.

Il semble que la raison essentielle à de tels résultats expérimentaux se trouve dans la nature même de la réaction de dissociation, étape primaire de l'oxydation. Si l'on considère, comme dans le cas de l'hydrogène, la réaction de dissociation : $\text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O}^\bullet + \text{H}^\bullet$, dont J.P. DESMARQUEST et O.BLOCH ⁽¹⁷⁾ ont montré qu'elle constituait la première étape de l'oxydation du méthanol, il a été démontré que l'atome d'hydrogène dissocié provenait vraisemblablement non pas du groupement OH, mais du groupement méthyle. On conçoit que l'arrachement de cet atome d'hydrogène soit ici plus difficile que la dissociation d'une simple

.../...

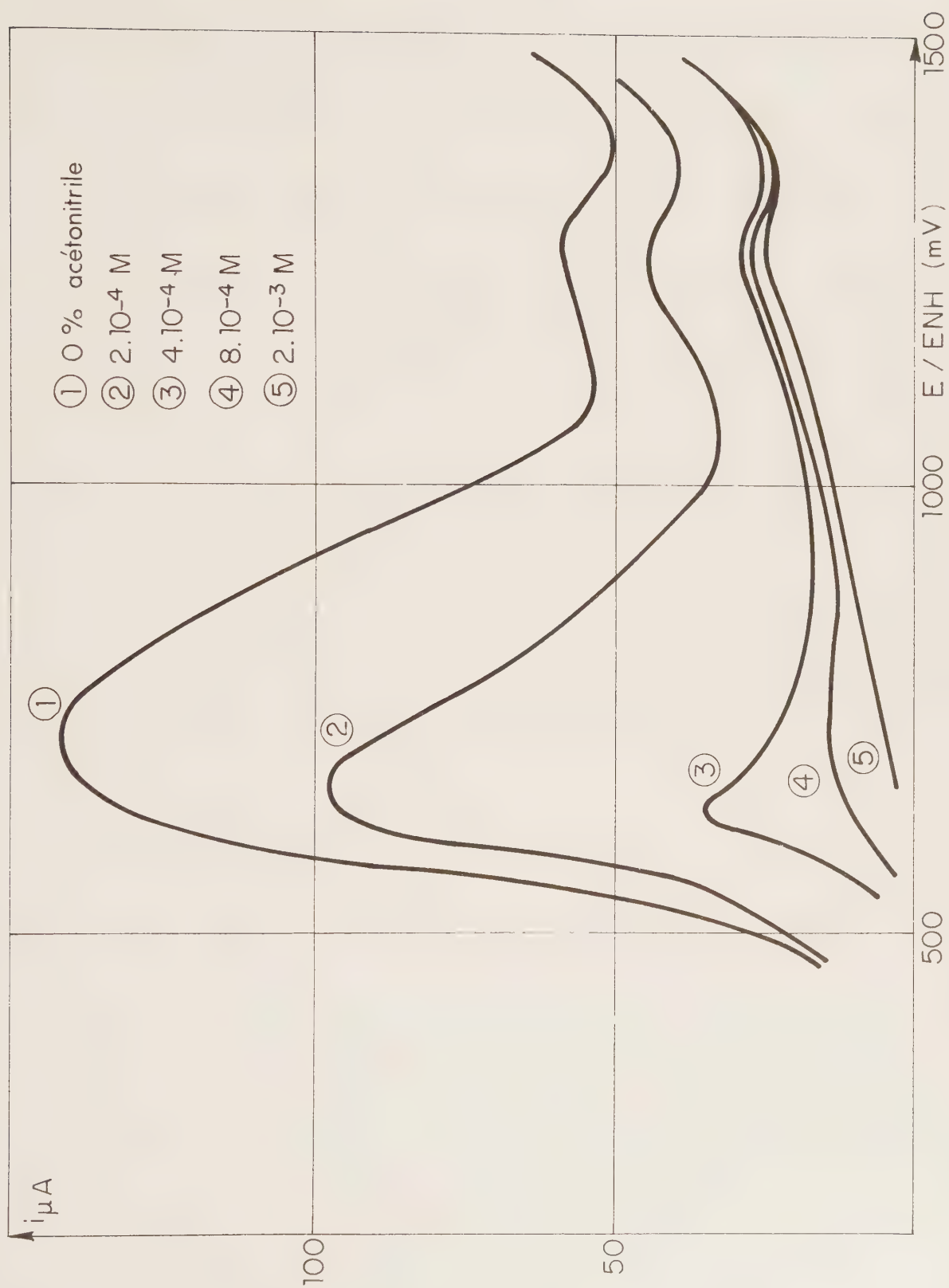


Fig. 8. OXYDATION DU METHANOL 10^{-2} M SUR PLATINE PLATINÉ EN MILIEU $\text{HClO}_4 \text{ M}$ DANS L'EAU

molécule d'hydrogène, et que par conséquent la vitesse de cette réaction soit affectée d'une manière beaucoup plus sensible expérimentalement, par l'adsorption d'acétonitrile, dans le cas du méthanol que dans le cas de l'hydrogène.

II.2. Généralisation à d'autres solvants et d'autres alcools

Si l'adsorption de molécules d'acétonitrile sur la surface du platine est la cause du phénomène précédemment observé, ceci risque de se reproduire avec la plupart des solvants couramment utilisés en électrochimie organique, et les résultats obtenus seraient alors généralisables plus ou moins à tous les solvants.

Dans le but de vérifier cette hypothèse, nous avons alors étudié l'action de quelques solvants sur l'intensité d'oxydation du méthanol. A cet effet, nous avons oxydé le méthanol 0,1 M dans l'acide perchlorique M dans l'eau au potentiel constant de + 600 mV par rapport à l'électrode normale à hydrogène. Nous avons alors enregistré l'intensité d'électrolyse en fonction du temps pour des concentrations données de différents solvants. Sur la figure 9 nous donnons la variation de l'intensité d'oxydation en fonction du temps pour une concentration de solvant de l'ordre de 4.10^{-2} M; les résultats concernent les solvants suivants :

- diméthylformamide
- acétonitrile
- acétone
- dioxanne
- benzène.

On voit sur la figure que si l'acétonitrile semble agir plus rapidement et plus totalement, tous provoquent cependant une chute de courant importante et ceci pour des concentrations assez faibles. Il semble donc exclu à la suite de ces expériences de pouvoir étudier l'oxydation du méthanol dans un solvant organique. Sans généraliser ce résultat à tous les alcools aliphatiques, nous avons vérifié

que l'alcool éthylique, ainsi que les alcools propylique et isopropylique voyaient leur courbe d'oxydation disparaître par addition d'acétonitrile. Si donc, on veut étudier l'oxydation d'un alcool en milieu non aqueux, il faut trouver un alcool susceptible d'être plus fortement adsorbé sur platine que l'acétonitrile, tout au moins dans ce domaine de potentiel où il est susceptible de réagir. Le problème est impossible à résoudre autrement qu'expérimentalement car les notions sur l'adsorption des molécules organiques sur platine sont trop vagues pour nous permettre de dire à priori si un alcool sera susceptible de réagir ou non.

Cependant, guidés par le principe connu suivant lequel les composés organiques possédant une ou plusieurs doubles liaisons sont plus adsorbés que les composés saturés ⁽²⁰⁾ et par certains résultats de la littérature, en particulier ceux de LUND ⁽¹⁹⁾ et ceux de BAGOTSKY ⁽¹³⁾ concernant l'oxydation des alcools, nous avons étudié l'influence de certains alcools sur le courant d'oxydation du méthanol.

Nous donnons figure 10 les résultats concernant l'alcool heptylique, l'alcool furfurylique, l'alcool cinnamique et l'alcool anisique, ces alcools sont en solutions saturées ce qui correspond à des concentrations de l'ordre de 10^{-2} M sauf pour l'alcool furfurylique qui est à la concentration 5.10^{-2} ; le méthanol est 0,1 M dans l'acide perchlorique M. On voit sur la figure que ces alcools sont d'une part fortement adsorbés, d'autre part ne sont pas oxydés au potentiel considéré.

Le fait que ces alcools ne s'oxydent pas dans l'eau semble indiquer que les réactions électrochimiques sont lentes; néanmoins en reculant le mur du solvant en opérant dans l'acétonitrile, on peut espérer observer une courbe d'oxydation grâce au plus grand domaine d'électro-activité.

.../...

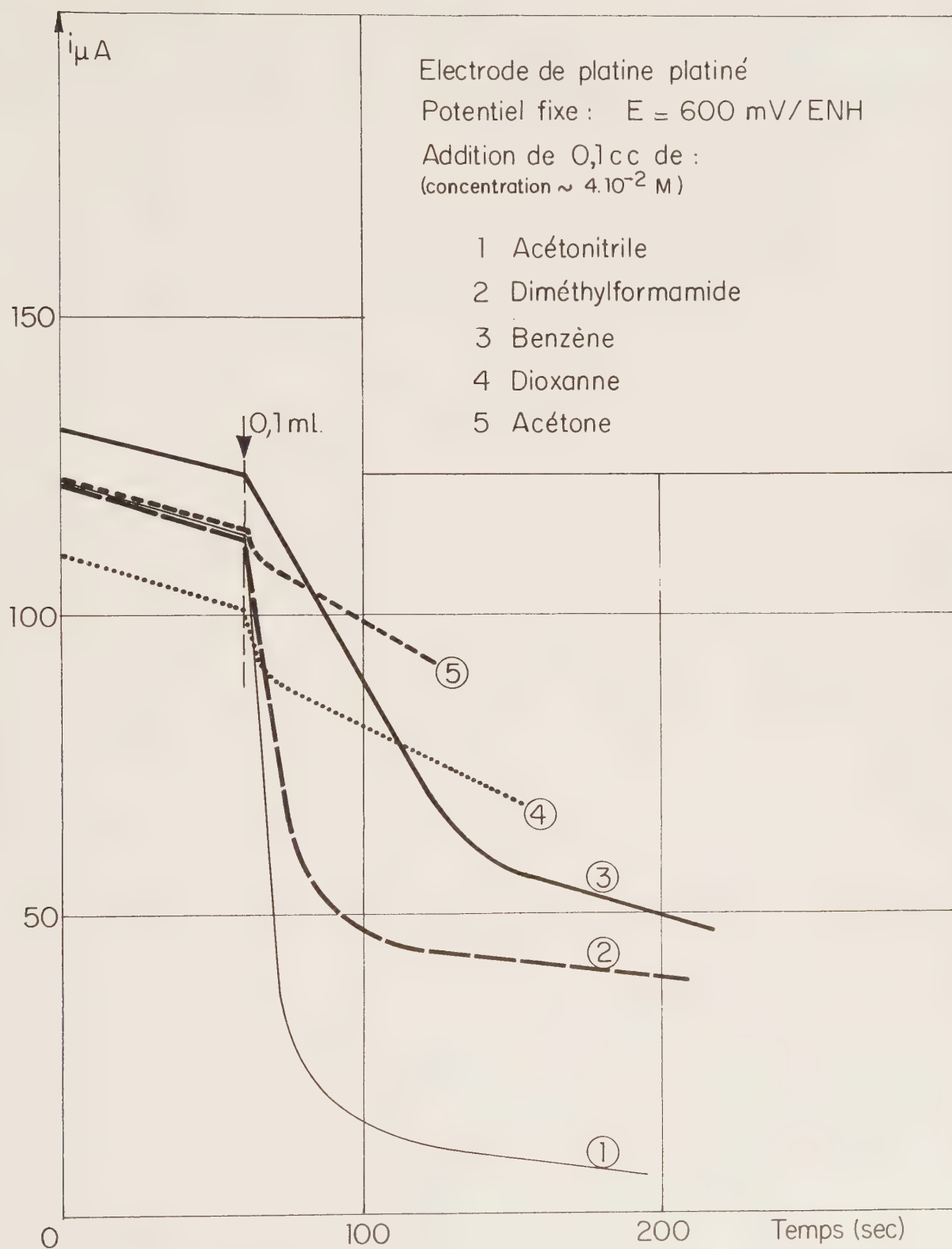


Fig.9. OXYDATION DU METHANOL 0,1 M DANS UNE SOLUTION DE HClO_4 M

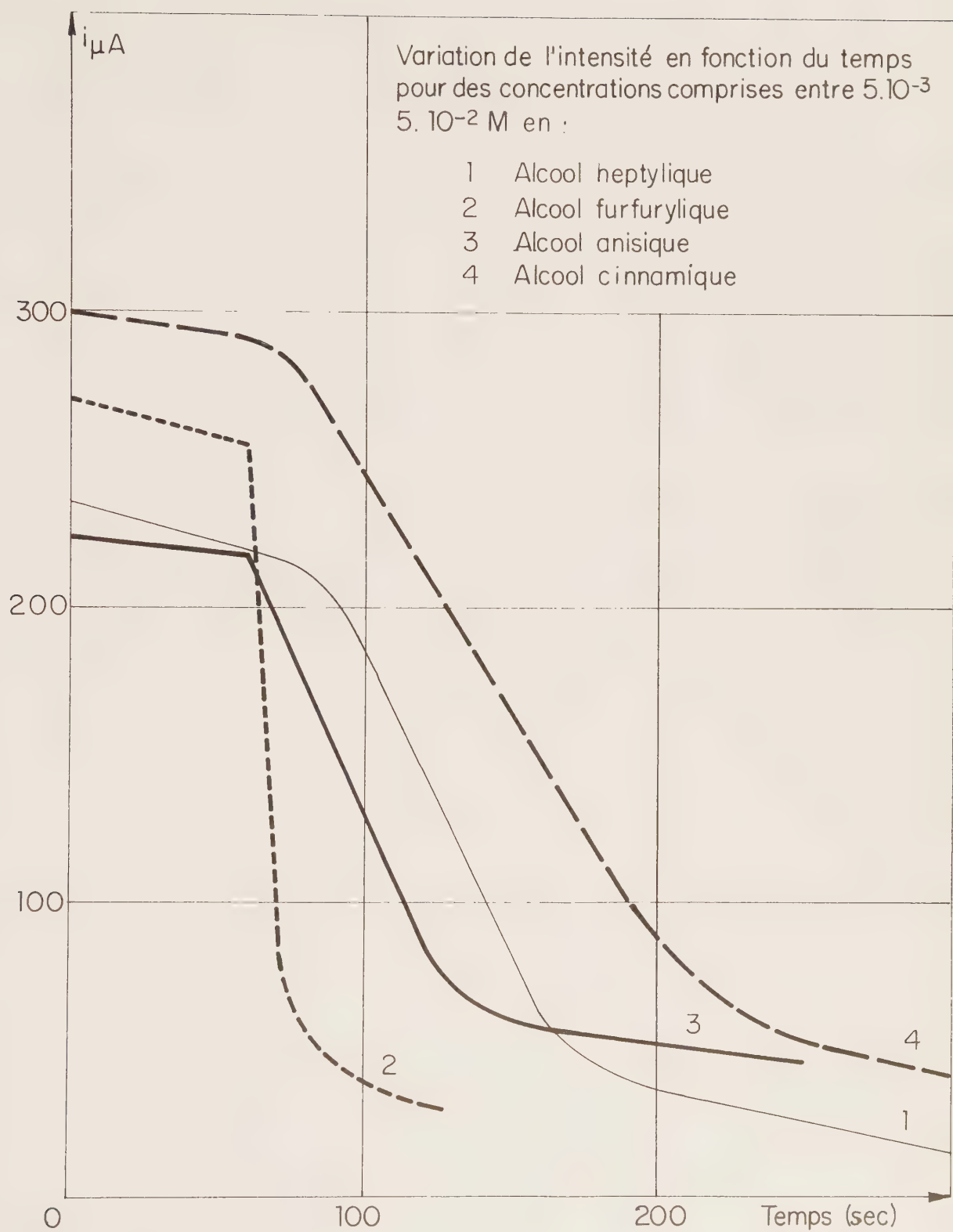


Fig.10. OXYDATION DU METHANOL 0,1 M DANS HClO_4 M
 $E = 600 \text{ mV} / \text{ENH}$

CONCLUSION

L'étude de la courbe intensité-potentiel du méthanol dans les mélanges eau-acétonitrile nous a permis de mettre en évidence les effets suivants :

1°/ On n'observe plus de courbe d'oxydation du méthanol sur platine platiné en présence d'acétonitrile, même pour des concentrations relativement faibles par rapport à celle du méthanol. Ce phénomène semble lié à l'adsorption d'acétonitrile à l'électrode.

2°/ Cette absence de courbe d'oxydation a pu être généralisée dans d'autres solvants et semble donc exclure la possibilité d'étudier l'oxydation électrochimique du méthanol en milieu non aqueux.

3°/ Certains alcools, en particulier des alcools aromatiques, semblent également s'adsorber très fortement sur platine; il semble donc possible d'étudier leur oxydation électrochimique en milieu non aqueux.

TROISIEME PARTIE

OXYDATION ELECTROCHIMIQUE DE QUELQUES ALCOOLS AROMATIQUES DANS L'ACETONITRILE

INTRODUCTION

La seule possibilité nous restant de mettre en oeuvre des alcools comportant un noyau aromatique, nous avons retenu les composés suivants :

- l'alcool benzylique  - CH₂OH
- l'alcool anisique  - CH₂OH
- l'alcool furfurylique  - CH₂OH
- l'alcool cinnamique  CH = CH - CH₂OH

Nous avons vérifié que les trois derniers alcools donnaient des courbes intensité-potentiel bien définies sur platine, dans l'acétonitrile. Par contre le premier ne donne aucune vague.

La différence entre le comportement électrochimique de ces alcools et celui des alcools aliphatiques simples peut s'expliquer, comme nous l'avons vu, par des différences d'adsorption. Mais si cette explication était la seule, l'alcool aromatique le plus simple, l'alcool benzylique, de structure voisine de celle de l'alcool anisique, porteur du même nombre de liaisons π , devrait s'adsorber de la même façon, donc devrait également pouvoir s'oxyder dans les mêmes conditions. Or l'absence de toute courbe d'oxydation, pour l'alcool benzylique montre qu'il faut bien se garder de conclure que seule l'adsorption détermine les possibilités d'oxydation.

.../...

En réalité il faut considérer non seulement la constante de vitesse de la réaction électrochimique, mais aussi le potentiel normal du système. C'est peut être parce que le potentiel normal de l'alcool benzylique est trop positif que l'on n'arrive pas à l'oxyder. L'introduction d'un groupement $-OCH_3$ par exemple entraîne un effet mésomère, c'est-à-dire qu'il y a augmentation de la densité électronique du noyau; on conçoit que dans ces conditions il soit plus facile d'arracher un électron. Le potentiel d'ionisation de l'alcool anisique sera donc plus faible que celui de l'alcool benzylique. Or les potentiels normaux sont en relation directe avec les potentiels d'ionisation et, les entropies mises à part, varient dans le même sens. Si l'alcool anisique s'oxyde, c'est donc vraisemblablement que son potentiel normal d'oxydo-réduction est moins positif que celui de l'alcool benzylique.

Après avoir vu apparaître les raisons théoriques qui pouvaient expliquer les différences de comportement entre les divers alcools à partir de leur structure, nous avons alors entrepris l'étude expérimentale des trois derniers alcools précédemment énumérés, étude qui fait l'objet de cette troisième partie. Le but de cette étude était de déterminer le schéma global permettant de passer de l'alcool à son produit d'oxydation; le problème était donc d'identifier le produit d'oxydation, c'est-à-dire l'aldéhyde d'après les résultats de LUND, et d'apporter, à partir des données électrochimiques, des précisions supplémentaires sur le système oxydo-réducteur alcool-aldéhyde. La complexité des premiers résultats expérimentaux nous a conduits à penser que la réaction globale d'oxydation d'alcool en aldéhyde :



considérée comme une seule réaction ne permettait pas d'expliquer les anomalies observées, et nous avons été ainsi amenés à envisager les étapes intermédiaires possibles. Comme dans le cas de l'hydrogène, où nous avons vu que les résultats observés ne pouvaient s'expliquer qu'en décomposant le schéma global en étapes élémentaires, nous avons procédé ici également à une décomposition en étapes

.../...

élémentaires. Ce procédé ne faisant pas appel à des hypothèses supplémentaires, nous avons préféré l'envisager dès le départ, de manière à analyser les résultats obtenus en fonction de ces différentes étapes.

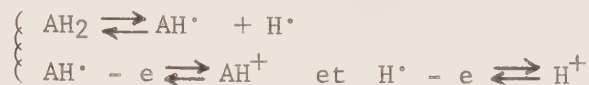
C'est pourquoi dans un premier paragraphe nous donnerons l'ensemble des schémas réactionnels permettant de passer de l'alcool à l'aldéhyde, chaque schéma étant décomposé en une suite d'étapes élémentaires chimiques ou électrochimiques. Les deux paragraphes suivants seront consacrés au travail expérimental proprement dit, ce travail ayant pour but de déterminer, parmi les différents schémas réactionnels possibles, envisagés dans la première partie, celui qui intervient réellement. A cet effet, nous avons utilisé les deux méthodes constamment employées en électrochimie : le tracé des courbes intensité-potentiel et les électrolyses à potentiel contrôlé, ces dernières étant accompagnées d'études analytiques visant à identifier et à doser les produits. A l'issue de chacune de ces études, nous nous sommes efforcés de tirer le maximum de conclusions en nous référant constamment à l'ensemble des schémas réactionnels donné dans le premier paragraphe, de façon à essayer d'atteindre le schéma réactionnel effectif.

.../...

I - SCHEMA GENERAL DES REACTIONS CONDUISANT DE L'ALCOOL A L'ALDEHYDE

De même que dans le cas de l'hydrogène, on peut envisager pour l'oxydation d'un alcool AH_2 en aldéhyde A deux types de schémas possibles :

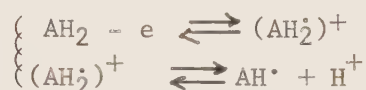
- un premier type analogue au mécanisme de VOLMER-TAFEL :



suivi d'une réaction de déprotonation :



- un deuxième type analogue au mécanisme de VOLMER-HEYROVSKY :



suivi du mécanisme identique portant sur $AH^\bullet$ et conduisant à A.

Nous avons vu précédemment que dans le cas du méthanol, et plus généralement des alcools aliphatiques simples, c'était le premier mécanisme qui intervenait dans l'oxydation tout au moins en milieu aqueux. Une preuve expérimentale de ce résultat, donnée par J.P. DESMARQUEST et O. BLOCH ⁽¹⁷⁾, est la suivante : on constate qu'une électrode de platine platiné, plongée dans une solution aqueuse acide de méthanol soigneusement débarrassée de toute trace d'hydrogène, prend spontanément le potentiel de l'hydrogène; si on trace ensuite rapidement la courbe intensité-potentiel, on observe une pré vague identique à celle observée dans l'oxydation de l'hydrogène. Or la seule espèce commune aux schémas d'oxydation correspondant à l'hydrogène et au méthanol est l'hydrogène atomique $H^\bullet$, provenant dans le premier cas de la scission de la molécule d'hydrogène : $H_2 \rightarrow 2H^\bullet$, et dans le deuxième cas de la scission de la molécule de méthanol : $CH_3OH \rightarrow CH_3O^\bullet + H^\bullet$.

.../...

Cependant dans le cas des alcools aromatiques dans l'acétonitrile, un tel phénomène expérimental ne se produit pas et les faits discutés dans l'introduction précédente à propos des potentiels d'ionisation de ces alcools semblent postuler en faveur du deuxième mécanisme, c'est-à-dire en faveur d'une première étape électrochimique :



Si on représente les réactions électrochimiques suivant les horizontales et les réactions chimiques suivant les verticales, le schéma général de l'oxydation serait alors celui donné dans le tableau II.

Notons que si toutes les réactions envisagées dans le tableau II, aussi bien les réactions électrochimiques que chimiques, étaient rapides, l'ensemble se ramènerait à la seule réaction :



réaction électrochimique rapide à deux électrons, et les réactions chimiques seraient dans ces conditions sans influence sur les réaction électrochimiques⁽²¹⁾. S'il est vraisemblable d'admettre que toutes les réactions électrochimiques sont rapides⁽¹⁴⁾, il est par contre bien connu⁽²²⁾ que, dans les solvants organiques, les réactions d'échange de protons s'effectuent à une vitesse beaucoup plus lente que dans l'eau (où d'ailleurs elles ne peuvent pas non plus être considérées comme infiniment rapides). Dans ces conditions, il est nécessaire de considérer toutes les étapes intermédiaires, et on pourra donc espérer mettre en évidence, par une étude précise, des espèces telles que les cations $(\text{AH}_2^{\bullet})^+$, $(\text{AH})^+$ ainsi que le radical neutre $\text{AH}^{\bullet}$, ce qui constituerait une preuve de la réalité de ce schéma.

Soulignons enfin que ce schéma proposé est le schéma le plus simple permettant de passer de l'alcool à l'aldéhyde, mais que l'existence même de toutes ces espèces doit nous faire envisager l'existence éventuelle de réactions chimiques autres que les réactions de déprotonation (par exemple, dimérisation des radicaux intermédiaires, réactions chimiques sur l'alcool de départ ou sur l'aldéhyde final etc...).

.../...

- TABLEAU II -

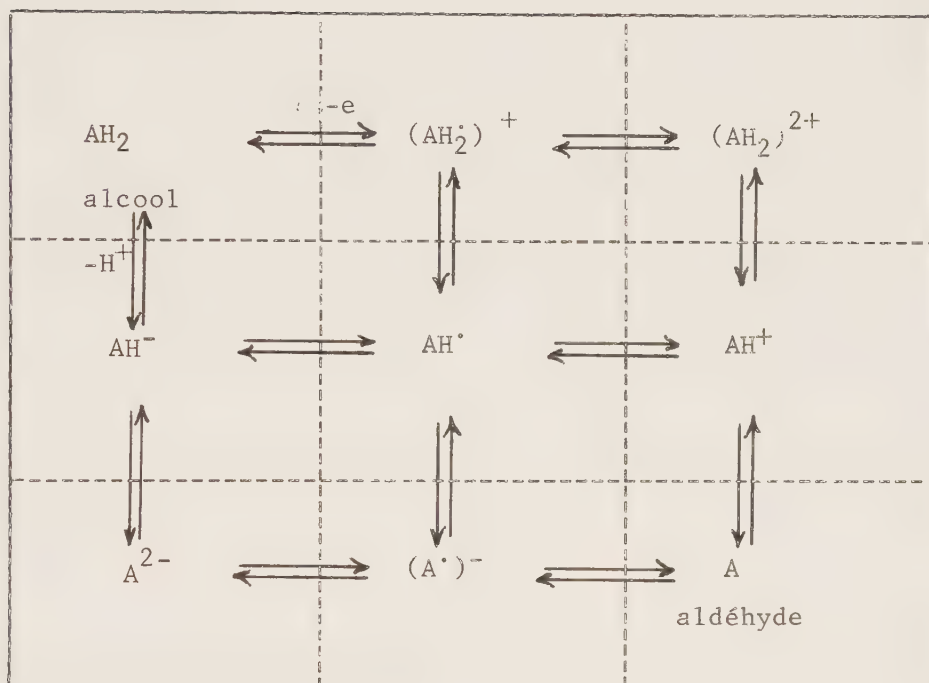


Schéma général des réactions conduisant de l'alcool à l'aldéhyde.

II - ETUDE DES COURBES INTENSITE-POTENTIEL

De même que dans le cas de l'hydrogène ou du méthanol, nous avons entrepris l'étude des courbes intensité-potentiel des trois alcools retenus : alcools anisique, furfurylique et cinnamique, dans différentes conditions expérimentales de façon à en déduire des précisions sur le schéma réactionnel.

Un problème connexe que nous nous sommes posé était de savoir si l'aldéhyde, qui constitue en principe - d'après les résultats de LUND - le terme ultime de l'oxydation, était ou non électroactif dans les conditions où on opère. Or nous avons constaté que deux des aldéhydes correspondant aux alcools étudiés (aldéhyde anisique et aldéhyde cinnamique) donnaient sur platine platiné des courbes d'oxydation avec intensité limite, le troisième (l'aldéhyde furfurylique) commençant à s'oxyder à des potentiels trop positifs pour qu'on puisse observer un palier. L'idée qui s'imposait était donc de tracer les courbes intensité-potentiel de chaque alcool et de voir si l'on observait une deuxième vague coïncidant avec la vague de l'aldéhyde correspondant, ce qui constituerait une première confirmation de la transformation alcool-aldéhyde (*).

.../...

(*) On peut s'interroger sur la nature des produits résultant de l'oxydation électrochimique de l'aldéhyde, la transformation en acide étant peu probable du fait de la faible teneur en eau du milieu. Sur l'exemple de l'aldéhyde anisique, nous avons effectué des électrolyses à potentiel contrôlé et vérifié par examen des spectres uv que le produit formé ne correspondait pas à l'acide anisique. Il est donc probable que l'oxydation des aldéhydes considérés, porte plutôt sur le noyau aromatique (ou sur le groupement $-OCH_3$ pour les dérivés anisiques). Ce point semble d'ailleurs confirmé par le fait que les acides correspondant donnent aussi une vague d'oxydation approximativement située au même potentiel.

En ce qui concerne le choix des conditions expérimentales, nous avons retenu l'électrode de platine platiné (comme pour l'hydrogène et le méthanol); un essai sur platine lisse a montré qu'on obtenait des courbes avec maximum et que plusieurs tracés successifs sur une même électrode entraînaient la disparition de toute vague d'oxydation. Néanmoins, même dans le cas du platine platiné, le passé de l'électrode influe sur l'allure des courbes et il est nécessaire d'utiliser des électrodes fraîchement platinées pour obtenir des résultats reproductibles.

En ce qui concerne le choix du milieu nous avons entrepris une étude explorative à différents pH : milieu acide, neutre et alcalin, à l'issue de laquelle nous avons retenu pour le tracé des courbes le perchlorate de sodium 0,1 M. En effet, le milieu acide (HClO_4 0,1M) conduit à des réactions chimiques entraînant la destruction de l'alcool; le milieu basique (pyridine 0,1M - diphénylguanidine 0,1M) conduit à un "empoisonnement" de l'électrode sans doute dû à l'adsorption de la base organique; enfin un essai de milieu tamponné (acide monochloracétique - monochloracétate de sodium) a montré que dans ces conditions le mur d'oxydation se trouvait rapproché et venait interférer avec la courbe de l'alcool.

Le dispositif expérimental est identique à celui précédemment utilisé; les trois alcools sont de provenance PROLABO.

Nous allons ci-après discuter tout d'abord des caractéristiques générales des courbes intensité-potentiel; nous examinerons ensuite s'il est possible d'en tirer des précisions sur le mécanisme réactionnel.

II.1 - Caractéristiques générales des courbes intensité-potentiel

La figure 11 représente les courbes d'oxydation des alcools anisique, furfurylique et cinnamique (concentration 10^{-3} M) ainsi que les courbes d'oxydation des aldéhydes correspondants^(*), à la même concentration. On voit que toutes

(*) Aucun des aldéhydes ne donne de courbe de réduction sur platine platiné dans ces conditions.

.../...

ces courbes se situent à des potentiels très positifs.

Dans le cas de l'alcool anisique, on note la présence de deux vagues, la première étant attribuée par LUND⁽¹⁹⁾ à l'oxydation en aldéhyde, la seconde correspondant à l'oxydation de cet aldéhyde. Cependant on constate sur la figure 11 que le potentiel de demi-vague de l'aldéhyde, qui est de 1,76 volt, est moins positif que celui de la deuxième vague de l'alcool; en outre la vague d'oxydation de l'aldéhyde se présente comme une vague normale, avec un palier limite, alors que la deuxième vague de l'alcool est déformée et conduit parfois à une maximum.

Contrairement au cas de l'alcool anisique, pour la courbe d'oxydation de l'alcool furfurylique la séparation en deux vagues est moins nette; la première vague est bien définie ($E_{1/2} = 1,32$ volt) et l'amorce de la deuxième vague semble cette fois concorder avec l'amorce de la vague d'oxydation de l'aldéhyde.

L'alcool cinnamique donne deux vagues et bien que la deuxième vague ne donne pas de palier bien défini, elle semble coïncider en potentiels avec la vague d'oxydation de l'aldéhyde.

On a vérifié également pour chaque alcool que le palier de la première vague était un palier de diffusion, ceci en étudiant la loi de variation $i_d = f(\omega^{1/2})$ qui, comme nous l'avons discuté dans le cas de l'hydrogène (ch. I par. II) doit être linéaire pour une intensité contrôlée par la diffusion : le résultat (par exemple pour l'alcool anisique) donné sur la figure 12, montre que la variation est linéaire.

Si on s'intéresse maintenant à la variation du potentiel E en fonction de $\log \frac{i}{i_d - i}$ on observe une droite dont la pente (120 mV/unité log) montre qu'il ne s'agit pas d'un système "rapide" à deux électrons (dont la pente dans ce cas serait de 30 mV/unité log).

... / ...

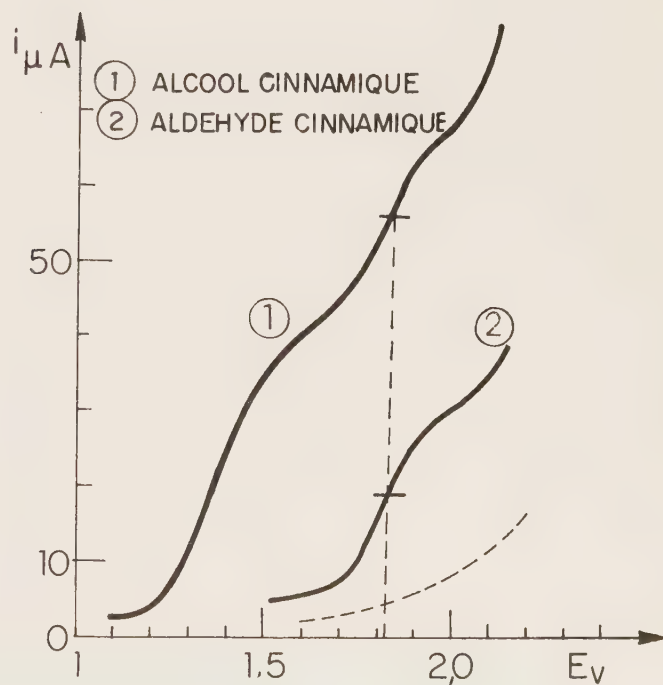
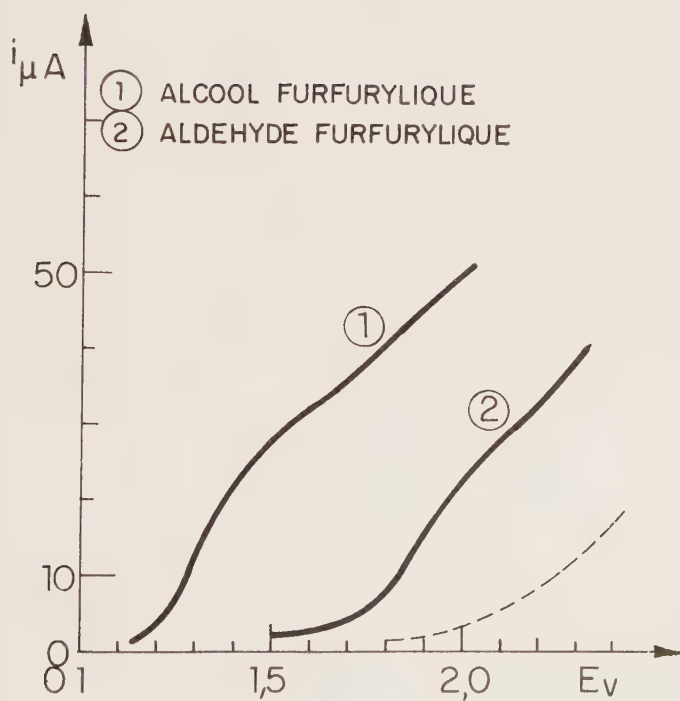
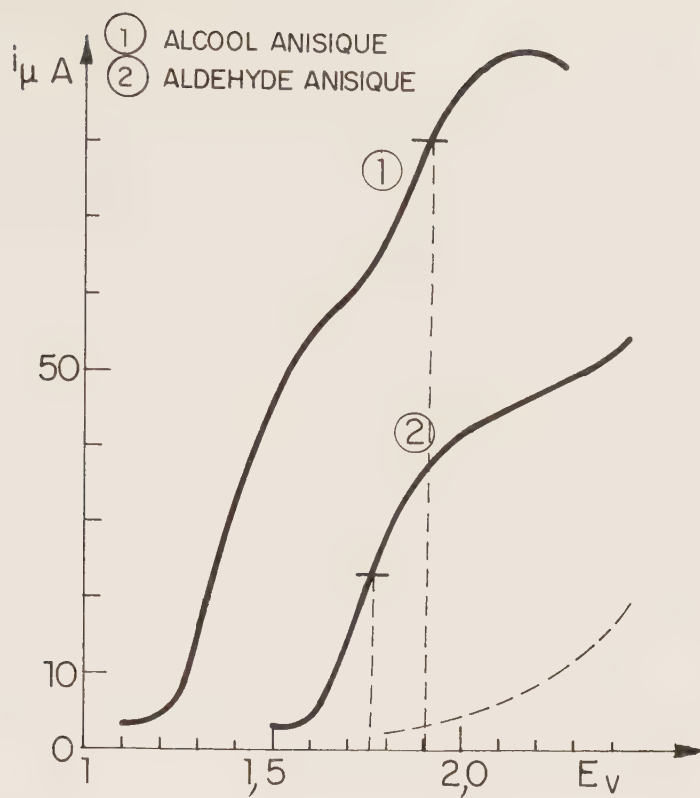


Fig. 11. COURBES INTENSITE POTENTIEL

NaClO_4 0,1 M Acétonitrile ---- mur du solvant
Concentration des produits de l'ordre de 10^{-3} M

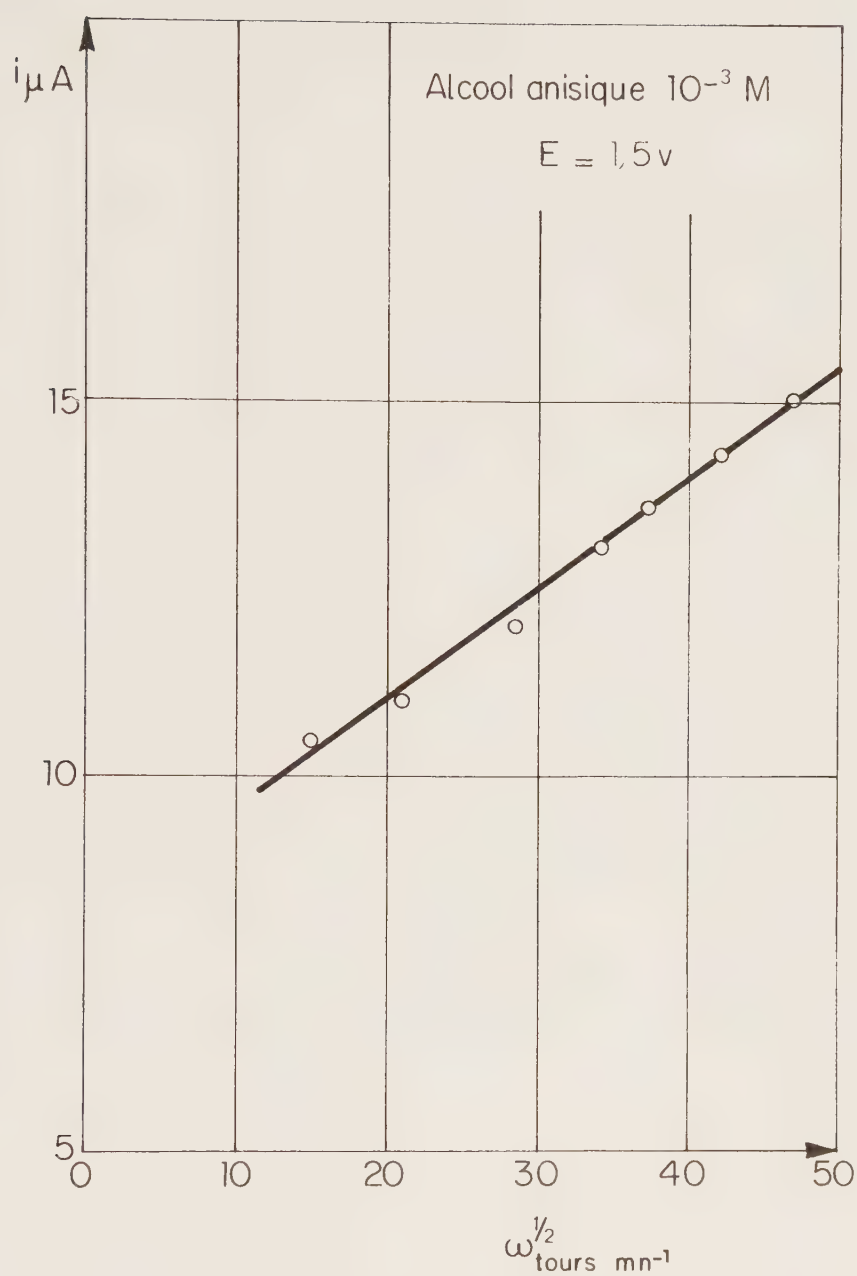


Fig.12. VARIATION DE L' INTENSITE LIMITE DE LA PREMIERE VAGUE EN FONCTION DE LA VITESSE DE ROTATION DE L'ELECTRODE

II.2 - Influence de la concentration en alcool

Pour les trois alcools, en ce qui concerne la première vague, on constate que le potentiel de demi-vague est indépendant de la concentration en alcool et que la hauteur du palier est proportionnelle à la concentration (entre 5.10^{-4} et 2.10^{-3} M). Cette vague présente donc tous les caractères d'une vague diffusionnelle pure.

En ce qui concerne la deuxième vague, si celle de l'alcool cinnamique ne semble présenter aucune anomalie, par contre dans le cas de l'alcool anisique, on constate que le potentiel de demi-vague varie avec la concentration : plus la concentration est grande, plus il est positif; la hauteur du palier (ou du maximum) n'est pas proportionnelle à la concentration. Il est cependant difficile ici de parler de potentiel de demi-vague, puisque cette vague ne présente pas, dans certains cas, d'intensité limite. Il semble donc que la deuxième vague d'oxydation de l'alcool anisique soit une vague de caractère cinétique.

II.3 - Conclusions relatives au schéma réactionnel

Parmi cet ensemble de résultats, un des points les plus importants nous paraît lié au problème de la deuxième vague d'oxydation de l'alcool. En effet, dans le cas des alcools furfurylique et cinnamique, cette deuxième vague coïncide avec la vague d'oxydation de l'aldéhyde correspondant, ce qui tend donc à confirmer que la première vague de l'alcool serait une vague à deux électrons conduisant à l'aldéhyde. Par contre dans le cas de l'alcool anisique, la deuxième vague, qui présente un caractère cinétique, ne coïncide pas avec celle de l'aldéhyde; ce qui semble indiquer qu'une réaction chimique vient modifier cette deuxième vague d'oxydation.

... / ...

Référons-nous maintenant au schéma général des différentes étapes de l'oxydation de l'alcool en aldéhyde donné dans le tableau II et voyons s'il est possible de supprimer certaines de ces étapes à partir de nos résultats expérimentaux. Tout d'abord il est logique d'admettre, dans les conditions où on opère, que l'alcool AH_2 s'oxyde à partir de sa forme neutre. En effet, dans l'eau les alcools sont déjà des acides faibles; dans l'acétonitrile, solvant plus faiblement basique, la concentration en ions AH^- , et a fortiori A^{2-} est négligeable. On peut donc supprimer du schéma d'ensemble les réactions faisant intervenir AH^- et A^{2-} .

Partant de AH_2 la première étape est nécessairement la réaction électrochimique (rapide) conduisant à la formation de l'ion radical $(AH_2)^+$. Ce cation radical peut subir deux transformations : ou bien il s'oxyde directement à l'électrode en dication $(AH_2)^{2+}$ par une deuxième étape électrochimique, ou bien il perd un proton pour donner un radical neutre $AH^\bullet$. Dans le premier cas on observerait, contrairement à l'expérience, deux vagues séparées à un électron, puisque le radical $(AH_2)^+$ chargé positivement s'oxyde nécessairement à un potentiel plus positif que la forme neutre AH_2 . Le schéma de l'oxydation doit donc passer par le radical neutre $AH^\bullet$. Or, ce radical $AH^\bullet$ est plus facile à oxyder que l'alcool AH_2 (cf. HOITSINK (23)) si bien que l'on n'observe finalement qu'une seule vague à deux électrons.

Dans ces conditions et bien entendu dans l'hypothèse où l'oxydation ne conduit qu'à l'aldéhyde A, il ne reste que les deux chemins d'oxydation donnés sur le tableau III.

Il est difficile à priori de trancher entre les deux chemins d'oxydation restant qui permettent de passer de ce radical $AH^\bullet$ à l'aldéhyde A.

On peut cependant remarquer que la non coïncidence de la deuxième vague de l'alcool anisique avec la vague de l'aldéhyde laisse soupçonner que le mécanisme de l'oxydation dans ce cas passe par AH^+ et que c'est la réaction de dépro-

.../...

- TABLEAU III -

AH_2	$(AH_2)^+$	$(AH_2)^{2+}$
AH^+	$AH^\bullet$	AH^{++}
A^{2+}	$(A^\bullet)^-$	A

Schéma des réactions conduisant de l'alcool AH_2 à l'aldéhyde A ,
déterminé après l'examen des courbes intensité-potentiel -

tonation de AH^+ (réaction nécessairement assez lente) qui vient modifier la vague d'oxydation de l'aldéhyde A.

III - ELECTROLYSES ET IDENTIFICATION DES PRODUITS

Pour vérifier si on transforme effectivement l'alcool en aldéhyde, la seule méthode est évidemment l'isolement de l'aldéhyde obtenu par oxydation de l'alcool à des potentiels correspondant à ceux de la première vague, son analyse qualitative et quantitative. Un deuxième point intéressant est la mise en évidence des espèces intermédiaires envisagées sur le tableau III, mise en évidence qui permettra d'apporter certaines précisions sur le mécanisme de l'oxydation. C'est tout d'abord pour essayer de répondre à ces deux problèmes que les électrolyses ont été effectuées. Il s'est par la suite posé un troisième problème résultant du fait que le bilan en aldéhyde n'est pas absolument quantitatif, ce qui nous a amené à rechercher les produits secondaires formés au cours de l'oxydation.

Nous allons donc discuter successivement de ces trois problèmes :

- la recherche de l'aldéhyde, qui doit constituer le produit principal de l'oxydation (parag. III.1)
- la recherche d'une ou plusieurs des espèces intermédiaires envisagées sur le tableau III (parag. III.2)
- la recherche des produits secondaires, accompagnant l'aldéhyde à l'issue de l'oxydation de l'alcool (parag. III.3).

III.1 - Recherche de l'aldéhyde

Deux séries d'électrolyses ont été réalisées :

- d'une part, ce que nous appellerons "coulométries", électrolyses en milieu dilué dont le but est essentiellement la détermination du nombre d'elec-

.../...

trons échangés. La concentration en réactif au cours de ces coulométries est toujours très inférieure à celle de l'électrolyte support; les conditions expérimentales sont donc les mêmes que celles du tracé des courbes intensité-potentiel, ce qui doit nous permettre de relier les résultats à ceux précédemment obtenus (parag.II).

- d'autre part, ce que nous intitulerons "électrolyses préparatives", effectuées en milieu de concentrations diverses, dont le but est de suivre l'apparition des produits d'oxydation, de les identifier et de les doser. Dans le cas où la concentration des produits est importante, la comparaison avec les résultats des coulométries et des courbes intensité-potentiel n'est plus possible, les conditions opératoires étant alors très différentes.

Le dispositif expérimental utilisé pour toutes ces électrolyses est donné dans l'annexe I. Précisons cependant qu'étant donnée la grande quantité d'ions H^+ produits au cours de l'électrolyse, nous avons opéré en présence de magnésie en suspension dont le rôle est de capter les ions H^+ au fur et à mesure de leur formation en prévenant ainsi leur réaction avec d'autres produits présents dans le milieu^(*).

Les électrolyses ont été effectuées à potentiel fixe, choisi sur le palier de diffusion de la première vague, soit dans tous les cas à + 1,6 Volts par rapport à l'électrode de référence $Ag - Ag^+ 10^{-2}$.

.../...

(*) Nous tenons ici à remercier de cette suggestion Mr. CAUQUIS, Professeur de Chimie Organique à la Faculté des Sciences de Grenoble.

III.1.1. Coulométries

Les coulométries ont été effectuées pour de faibles concentrations en alcool, allant de 5.10^{-4} à 5.10^{-3} environ. La quantité d'électricité conduisant au nombre d'électrons échangés est obtenu à partir de la quantité d'électricité mesurée par l'intégrateur, de laquelle on retranche celle correspondant au courant résiduel pour la durée de l'électrolyse; l'estimation de ce courant résiduel (mesuré avant l'électrolyse) est évidemment approximative, sa valeur pouvant varier au cours de l'électrolyse, et l'erreur introduite par cette quantité d'électricité à retrancher pourra devenir importante en fin d'électrolyse.

Pour les concentrations initiales en alcool les plus élevées, nous nous sommes heurtés à une difficulté expérimentale commune aux trois alcools: plus la concentration initiale est grande et plus les électrolyses deviennent difficiles à effectuer, par suite de "l'empoisonnement" de l'électrode, qui se traduit par une chute du courant d'électrolyse à une valeur voisine de celle du courant résiduel, chute plus ou moins rapide suivant l'alcool et la concentration étudiés. Dans le cas de l'alcool anisique, le phénomène ne se produit que pour des concentrations supérieures à 10^{-2} M. Dans le cas de l'alcool furfurylique, le phénomène devient très gênant puisqu'il se produit déjà pour des milieux dilués de l'ordre de 10^{-3} M; pour pouvoir effectuer une électrolyse totale, il nous a fallu nettoyer l'électrode pour qu'elle soit de nouveau utilisable, ceci de nombreuses fois au cours de l'électrolyse et d'autant plus souvent que la concentration en alcool est plus élevée. Cette difficulté expérimentale explique le peu de résultats concernant l'alcool furfurylique.

Nous donnons dans le tableau VI les résultats concernant, n , nombre d'électrons échangés, pour chacun des alcools étudiés à différentes concentrations.

.../...

- TABEAU IV -

Concentration initiale en alcool		$5 \cdot 10^{-4}$ M	10^{-3} M	$1.6 \cdot 10^{-3}$ m	$5 \cdot 10^{-3}$ M
n	Alcool Anisique	2,1	2,2	2,4	2,4
	Alcool Furfurylique	1,7	1,8		
	Alcool Cinnamique		1,8	1,7	1,6

- Résultats des coulométries (parag.III.1.1.)

n : nombre d'électrons échangés.

Deux faits importants apparaissent à la lecture de ce tableau : le nombre d'électrons mis en jeu dans l'oxydation, d'une part est légèrement différent de 2, nombre qui correspondrait à l'oxydation quantitative en aldéhyde, et d'autre part ce nombre n varie avec la concentration initiale. Le faible écart de n par rapport à 2 pour les faibles concentrations en alcool peut être dû uniquement à l'imprécision des mesures, mais on peut noter que cet écart augmente dans chaque cas quand la concentration initiale de l'alcool augmente.

Si ces résultats sont significatifs, il faut donc en conclure que la transformation alcool-aldéhyde n'est pas quantitative, et ceci ne peut s'expliquer que par l'existence de réactions chimiques, soit sur les intermédiaires, soit sur les produits initiaux ou finaux. En effet, s'il s'agissait uniquement de réactions électrochimiques supplémentaires, le nombre d'électrons échangés serait entier, ce qui n'est pas le cas ici. Dans le cas où $n < 2$, il doit s'agir uniquement de réactions chimiques soit sur les intermédiaires - postulés dans le tableau III - soit sur les produits initiaux (alcool) ou finaux (aldéhyde) et conduisant à des composés non électroactifs. Dans le cas où $n > 2$ (alcool anisique) il faut bien entendu envisager une réaction électrochimique supplémentaire accompagnant ces réactions chimiques.

D'autre part, le fait que le nombre d'électrons n varie avec la concentration initiale, montre également que ces réactions chimiques ne sont pas du premier ordre par rapport à la concentration initiale.

III.1.2. Electrolyses préparatives

a) Evolution au cours de l'électrolyse

Avant d'isoler et de doser l'aldéhyde dans la solution obtenue après électrolyse, nous avons dans un premier temps suivi la disparition de l'alcool et l'apparition de l'aldéhyde au cours des électrolyses à l'aide des deux méthodes d'analyse suivantes : voltammétrie et tracé des spectres U.V.

.../...

La voltammétrie sur électrodes à disque de platine platiné doit nous permettre de suivre la disparition de l'alcool à partir de la diminution de la hauteur de la première vague, et ceci sans changer les conditions expérimentales; on doit donc pouvoir ainsi déterminer comment varie la concentration en alcool en fonction de la quantité d'électricité. Cependant, la variation de hauteur de la première vague au cours de l'électrolyse ne pourra pas nous apporter de renseignements quantitatifs sur la variation de concentration de l'alcool en fonction de la quantité d'électricité Q à cause de l'erreur introduite sur Q par le courant résiduel et à cause de l'erreur introduite sur l'estimation du courant résiduel par l'irréproductibilité de l'électrode indicatrice.

La figure 13 donne les courbes intensité-potentiel tracées au cours des électrolyses pour des quantités d'électricités croissantes et pour les trois alcools considérés.

De cet ensemble de résultats, on constate, comme il fallait s'y attendre, que la courbe finale correspond à une vague identique à celle de l'aldéhyde. En particulier dans le cas de l'alcool anisique la courbe finale est une vague non déformée correspondant tout à fait à la vague de l'aldéhyde comme le montre une comparaison avec la figure 11; donc en dépit de la déformation initiale de la deuxième vague, il semble bien qu'il y ait transformation de l'alcool en aldéhyde. Cette déformation initiale pourrait donc être due effectivement à la réaction chimique de déprotonation de l'espèce AH^+ que nous avons envisagée en conclusion du parag. II.

Le tracé des spectres U.V. au cours des électrolyses change les conditions expérimentales, contrairement à la voltammétrie, puisqu'il nécessite des prélèvements réguliers d'une fraction de la solution d'électrolyse; néanmoins il constitue une méthode simple et rapide pour caractériser l'aldéhyde et suivre sa formation au fur et à mesure de l'électrolyse.

.../...

Chacun des alcools étudiés ainsi que des aldéhydes correspondants est caractérisé par un maximum d'absorption dans l'U.V., comme le montre la figure 14. On voit que le dosage de l'aldéhyde en présence d'alcool est possible, alors que l'inverse ne l'est pas; on pourra donc doser l'aldéhyde qui apparaît au cours des électrolyses mais non l'alcool qui disparaît.

Si on trace les spectres U.V. d'un mélange alcool-aldéhyde de concentration totale constante, il y a formation d'un faisceau isobestique convergent en deux points; par exemple dans le cas des dérivés anisiques (figure 15), les points de convergence se situent à 224 et 238 m μ .

Les spectres tracés au cours des électrolyses (après dilution convenable et après centrifugation de la magnésie) pour des valeurs croissantes de la quantité d'électricité sont donnés sur la figure 16.

Dans le cas de l'alcool anisique, nous constatons l'apparition d'un maximum à 271 m μ . Le faisceau de courbes tend à converger en deux points : à 234 et 223 m μ , bien qu'il n'y ait pas rigoureusement de faisceau isobestique. Les résultats nous permettent donc de penser que l'on oxyde l'alcool en aldéhyde. En effet, la comparaison des courbes obtenues au cours de l'électrolyse avec le faisceau de la figure 15 obtenu sur un mélange synthétique alcool-aldéhyde met en évidence une grande similitude. Simplement dans le cas de l'électrolyse, le faisceau n'est pas rigoureusement convergent et on note encore une absorption importante à 240-250 m μ , ce qui ne se produit pas sur le mélange synthétique alcool-aldéhyde. Ceci tend à prouver qu'on ne transforme pas intégralement l'alcool en aldéhyde, mais que la proportion d'aldéhyde est néanmoins importante.

.../...

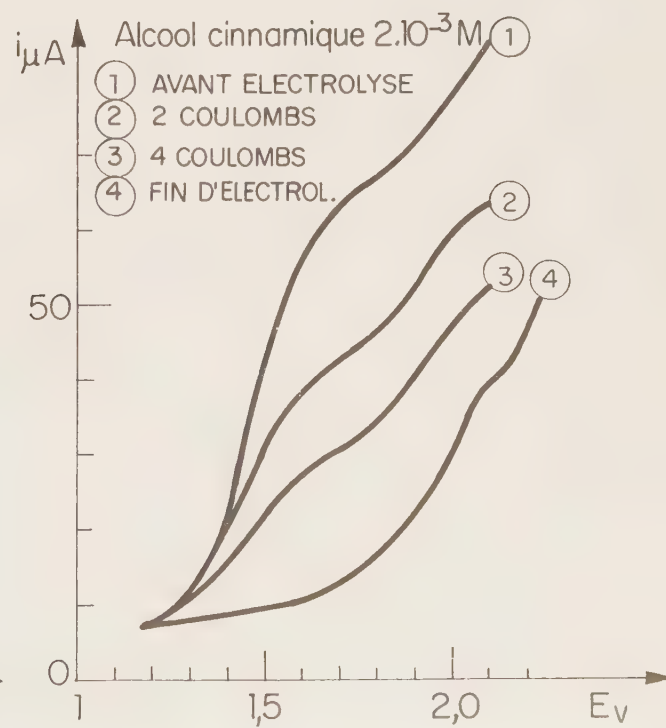
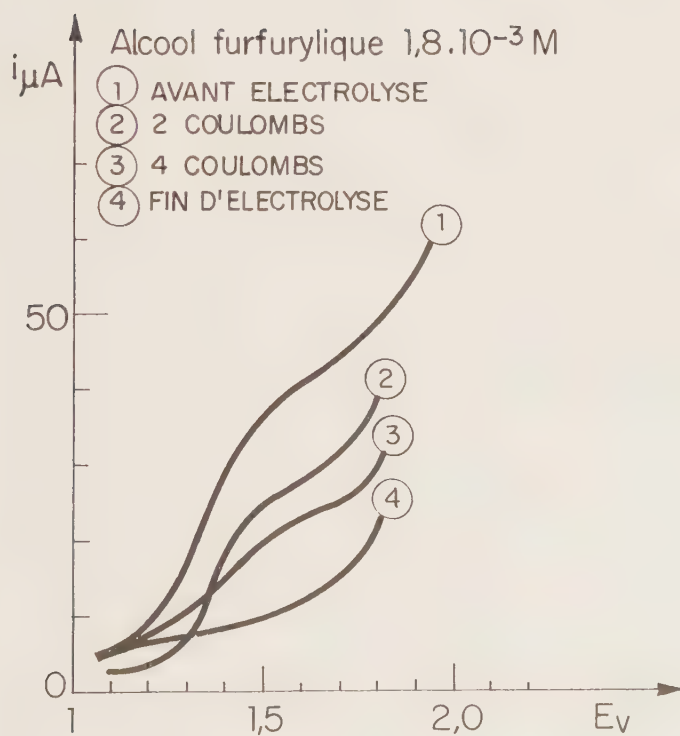
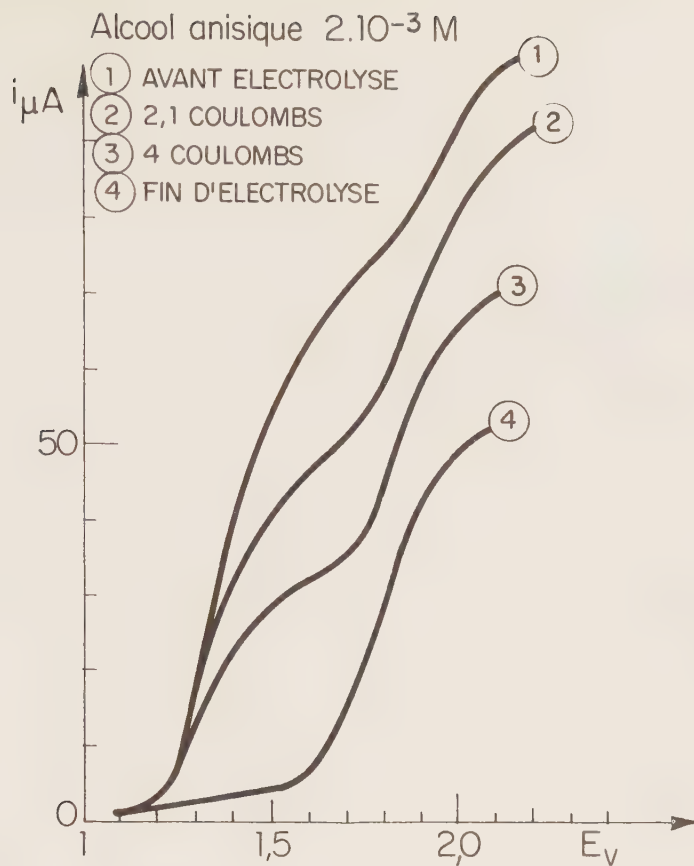


Fig.13. COURBES INTENSITE-POTENTIEL AU COURS DES ELECTROLYSES

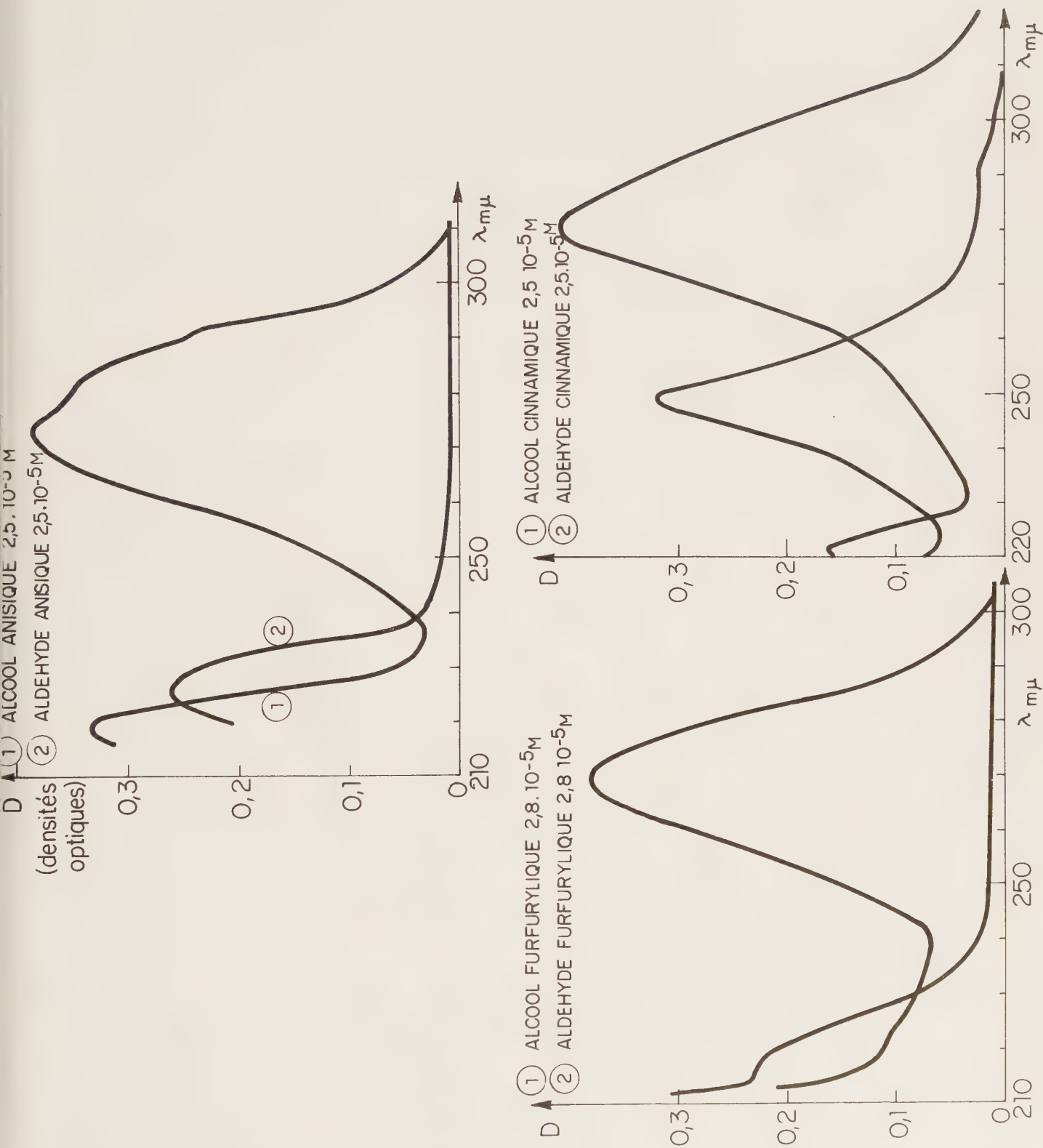


Fig.14. SPECTRES U.V. DANS L'ACETONITRILE

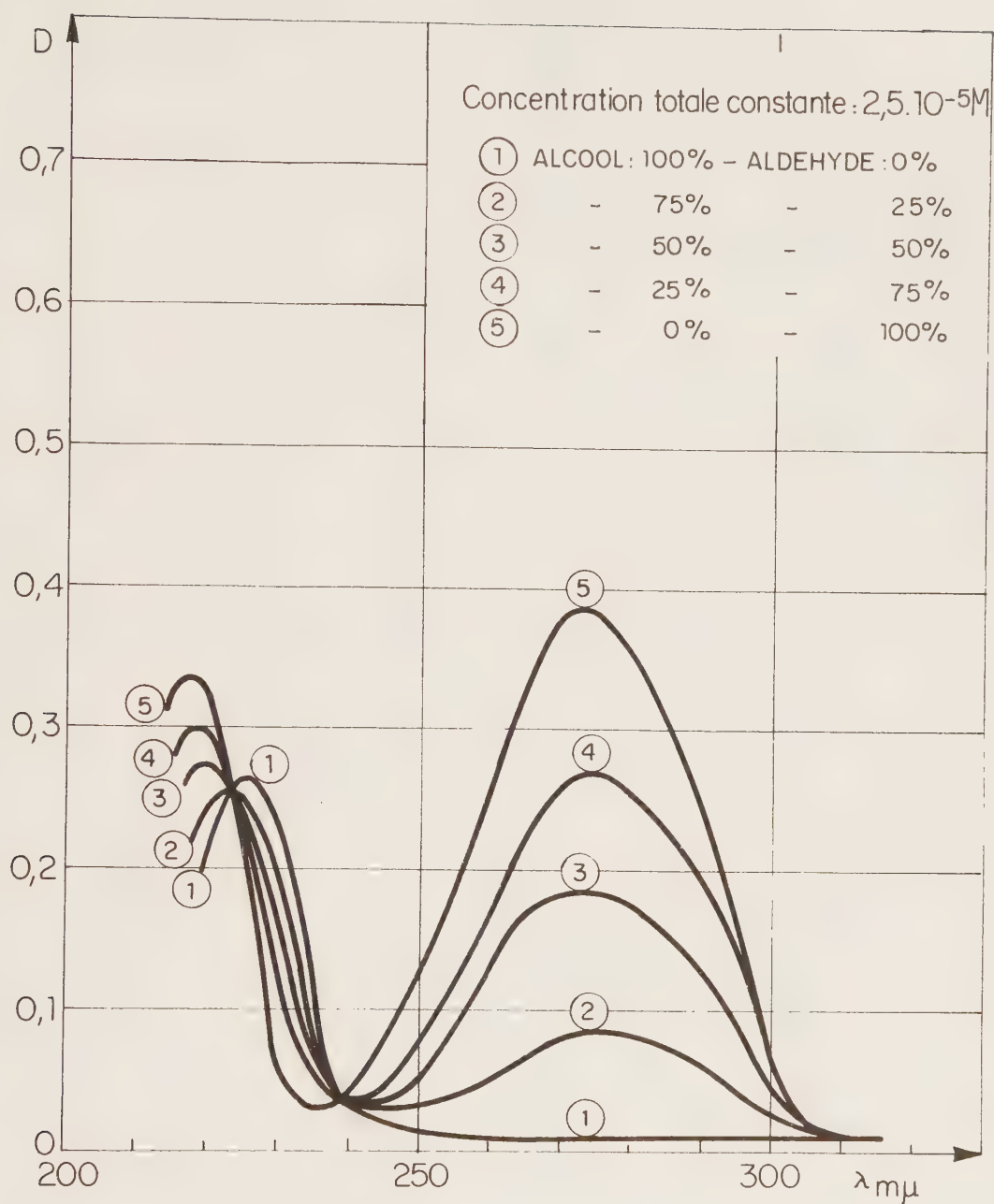


Fig.15. SPECTRES U.V. D'UN MELANGE SYNTHETIQUE :
ALCOOL ANISIQUE - ALDEHYDE ANISIQUE DANS L'ACETONITRILE

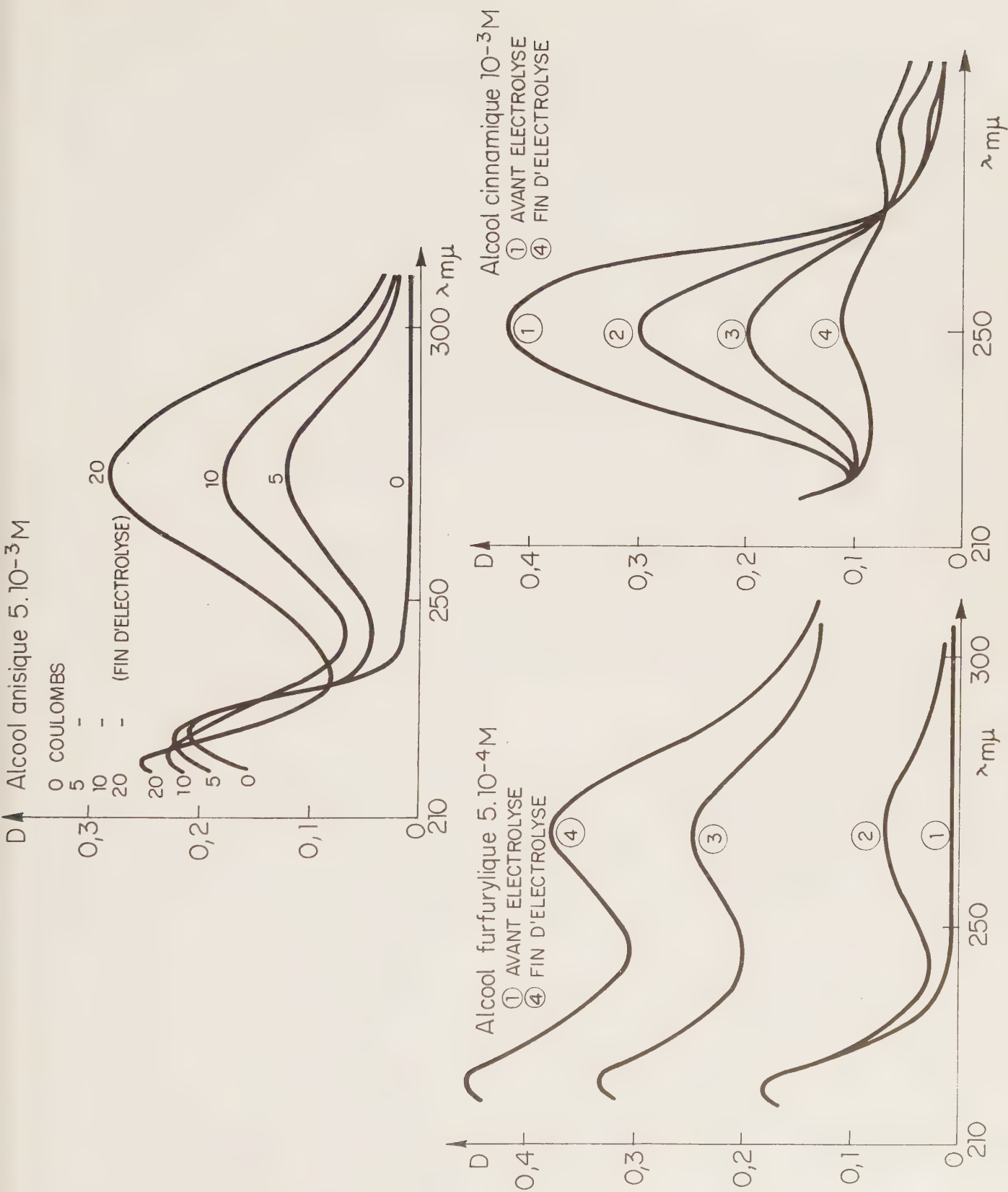


Fig. 16. SPECTRES UV. AU COURS DES ELECTROLYSES.

Dans le cas de l'alcool furfurylique, le tracé des spectres U.V. au cours de l'électrolyse montre l'apparition d'un maximum à $210 \text{ m}\mu$, correspondant vraisemblablement à la formation d'aldéhyde; mais contrairement au cas de l'alcool anisique, ce faisceau est loin de constituer un faisceau isobestique, ce qui tendrait à prouver la formation en quantité importante de produits autres que l'aldéhyde. Notons en outre la persistance d'une absorption résiduelle importante (malgré une centrifugation énergique de la magnésie).

Enfin, dans le cas de l'alcool cinnamique, on note l'absence presque totale d'absorption à $280 \text{ m}\mu$ (maximum d'absorption de l'aldéhyde) qui constitue une preuve formelle de l'absence de formation d'aldéhyde par oxydation de l'alcool. Par contre le faisceau de courbes converge en deux points, ce qui correspondrait à la formation d'un produit unique.

b) Identification et dosage des aldéhydes

L'identification et le dosage des aldéhydes anisique et furfurylique ont été réalisés à l'aide des deux méthodes suivantes : préparation d'un dérivé cristallisé et spectres U.V.

Les dérivés cristallisés de la 2-4- dinitro phénylhydrazine obtenus à partir des solutions d'électrolyse (annexe II) ont un point de fusion respectivement de 254°C dans le cas de l'alcool anisique et de 203°C pour l'alcool furfurylique (ce dernier moins bien défini) points de fusion qui correspondent bien aux 2-4- dinitro phénylhydrazones des aldéhydes anisique et furfurylique.

.../...

Les spectres U.V. tracés directement sur la solution d'électrolyse ont servi plus précisément au calcul du rendement en aldéhyde^(*); dans le cas de l'alcool anisique et pour des concentrations suffisantes (de l'ordre de 10^{-2} M) les résultats obtenus par cette méthode ont pu être comparés aux résultats calculés à partir du poids du dérivé cristallisé. Mais, dans le cas de l'alcool furfurylique, le rendement en aldéhyde étant très faible à ces concentrations, le poids du dérivé cristallisé, obtenu n'était pas suffisant pour être déterminé sans erreur importante, et par conséquent le rendement en aldéhyde n'a pu être calculé par cette méthode.

III.1.3. Résultats d'ensemble

L'ensemble des résultats obtenus par les coulométries et par les électrolyses préparatives est indiqué dans le tableau V. On peut tirer les conclusions suivantes :

- Dans le cas de l'alcool anisique, le produit principal est bien l'aldéhyde; le rendement en aldéhyde n'est - contrairement à ce qui avait été admis par LUND - cependant pas de 100 % et il diminue quand la concentration initiale augmente.

.../...

(*)Ceci implique qu'aucun autre produit en solution n'absorbe à la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption de l'aldéhyde. Ceci a été montré en séparant l'aldéhyde des autres produits de la solution d'électrolyse par chromatographie sur plaques et en vérifiant que la concentration de l'aldéhyde, calculée à partir du spectre U.V. de cette tache (reprise par l'acétonitrile), était la même que celle qu'on aurait obtenue directement à partir du spectre U.V. de la solution d'électrolyse (ceci aux erreurs expérimentales près, soit environ 5%).

- Dans le cas de l'alcool furfurylique, il y a également formation d'aldéhyde; mais quand la concentration initiale en alcool devient supérieure à $2.10^{-3}M$, l'aldéhyde ne constitue plus le produit d'oxydation principal et ne représente alors qu'une faible proportion de l'alcool oxydé.

- Enfin si aucun résultat concernant l'alcool cinnamique n'apparaît sur le tableau V c'est que le rendement en aldéhyde est nul, l'alcool s'oxydant en un produit non identifié, comme nous l'avons vu précédemment. Il est probable que dans ce cas la double liaison de la chaîne joue un rôle déterminant et oriente l'oxydation différemment. Nous étant intéressés au départ plus spécialement à l'oxydation de la fonction alcool, nous avons arrêté ici l'étude de l'alcool cinnamique.

III.2 - Recherche des espèces intermédiaires

Le deuxième problème, après l'identification de l'aldéhyde, est la mise en évidence des espèces intermédiaires qui interviennent obligatoirement dans le mécanisme de l'oxydation, comme nous l'avons vu sur le tableau III. La mise en évidence d'une de ces espèces peut nous permettre, d'une part de trancher entre les deux mécanismes proposés dans le tableau III, d'autre part éventuellement d'expliquer la non-quantitativité du rendement en aldéhyde.

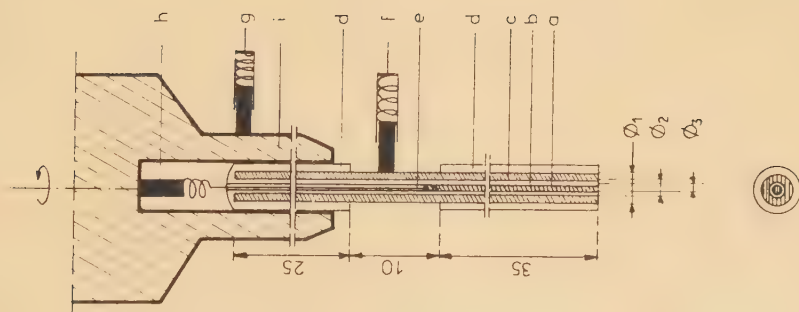
Pour pouvoir détecter une de ces espèces intermédiaires, il faut, au cours des électrolyses qui leur donnent naissance, utiliser une méthode d'analyse permettant d'opérer en un temps très court pour que les réaction chimiques (déprotonation par exemple) n'aient pratiquement pas lieu. Une méthode bien appropriée est l'utilisation de l'électrode à disque et anneau déjà étudiée au laboratoire ^{(24) (25) (26)}. Cette électrode, rotative, est constituée d'une électrode centrale à disque et d'une électrode concentrique à anneau, l'écartement entre les deux électrodes étant très faible; nous en donnons le schéma, reproduit d'après la référence ⁽²⁴⁾, sur la figure 17. Sur le disque on effectue une micro-

.../...

- TABLEAU V -

	Concentration initiale en alcool	$5 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}	$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}
Alcool anisique	Nombre d'électrons	2,1	2,2	2,4	2,4	2,4
	Pourcentage d'aldé- hyde calculé par : 1- spectres U.V.	78 %	74 %	70 %	67 %	67 %
	2- dérivé cristal- lisé					65 %
Alcool furfury- lique	Nombre d'électrons	1,7	1,8			
	Pourcentage d'al- déhyde calculé par spectres U.V.	72 %	60 %			16 %

- Résultat des électrolyses concernant la recherche de l'aldéhyde -
(parag. II.1)



- a) Cylindre de platine $\phi_1 = 1,6$ mm. Longueur : 4 cm environ.
- b) Cathéter en polythène n° 10, servant d'isolant entre le disque et l'anneau :
 ϕ intérieur = 4,57 mm.
 ϕ extérieur = 2,08 mm.
- c) Tube de platine :
 $\phi_2 = 2$ mm.
 $\phi_3 = 3,6$ mm.
 Longueur : 7 cm environ.
- d) Cathéter en polythène n° 15. Ce cathéter est scindé en deux parties afin de permettre de prendre le contact sur l'anneau.
 ϕ intérieur = 3,50 mm.
 ϕ extérieur = 5,0 mm.
- e) Corde à piano brasée sur le cylindre de platine.
- f) Frotteur à charbon prenant le contact sur l'anneau.
- g) Frotteur à charbon prenant le contact sur le disque par l'intermédiaire du mandrin.
- h) Frotteur à charbon mettant en contact disque et mandrin.
- i) Mandrin solidaire du moteur.

Fig. 1.

Schéma de l'électrode à disque et à anneau (coupe et section)

électrolyse de l'alcool à potentiel contrôlé; le produit de l'électrolyse est détecté par ampérométrie sur l'anneau, en imposant à celui-ci un potentiel convenablement choisi.

Nous donnons ci-dessous les résultats obtenus par cette méthode, et nous discuterons ensuite des diverses conclusions que nous avons pu en tirer.

III.2.1. Résultats

a) Alcool anisique

Nous avons tracé sur le disque de platine platiné la courbe d'oxydation de l'alcool dans les conditions habituelles; l'anneau est maintenu au potentiel constant de 500 mV. Il faut choisir pour l'anneau un potentiel compris entre 0 et 1,2 Volt; en effet pour un potentiel inférieur à 0 Volt, on serait gêné par la réduction des protons produits au cours de l'oxydation, et au-dessus de 1,2 Volt intervient l'oxydation de l'alcool.

La figure 18 représente d'une part la courbe d'oxydation de l'alcool anisique 2.10^{-3} M en milieu NaClO_4 0,1 M, et simultanément la variation du courant enregistré sur l'anneau. Il faut noter que cette variation de courant sur l'anneau s'observe que l'anneau soit de platine lisse ou de platine platiné, bien que l'augmentation du courant soit plus forte sur platine platiné; lorsqu'on atteint sur le disque le palier de la première vague, le courant sur l'anneau atteint également une valeur constante.

b) Alcool furfurylique

Dans les mêmes conditions, et contrairement aux résultats précédents, il ne semble pas y avoir variation de courant sur l'anneau au cours du tracé de

.../...

la courbe d'oxydation de l'alcool sur le disque, et ceci quelque soit le potentiel de l'anneau fixé entre 0 et 1,2 Volts.

III.2.2. Discussion

a) Schéma d'oxydation

La variation de courant enregistrée sur l'anneau ne peut être due à la réduction d'une des espèces radicalaires (intermédiaires électrochimiques) car dans ces conditions on observerait non pas une intensité limite mais une intensité passant par un maximum vers le milieu de la vague d'oxydation de l'alcool et s'annulant au pied, et au palier de diffusion de cette dernière (25) (26). En effet la concentration en espèce intermédiaire électrochimique est nulle pour des potentiels d'électrolyse inférieurs aux potentiels d'oxydation de l'alcool, et nulle aux potentiels du palier de diffusion puisque l'intermédiaire est alors consommé directement électrochimiquement sur le disque au fur et à mesure qu'il est produit.

Puisqu'on atteint une intensité limite maximum sur l'anneau quand le potentiel d'électrolyse correspond au palier de la première vague de l'alcool, c'est donc qu'on a affaire à un produit final de l'oxydation électrochimique. Or ce produit ne peut être l'aldéhyde car nous avons vu (parag. II.1) qu'il n'est pas électroactif entre 0 et 1,2 V. Il ne peut donc s'agir que de la forme protonée AH^+ de l'aldéhyde A.

Le seul schéma possible de l'oxydation de l'alcool en aldéhyde reste donc finalement le mécanisme proposé dans le Tableau VI.

Ce schéma adopté permet d'expliquer les anomalies observées concernant la deuxième vague d'oxydation de l'alcool anisique, qui, nous l'avons vu, se situait à des potentiels plus positifs que ceux de la vague d'oxydation de l'aldé-

.../...

Courbe d'oxydation sur le disque et courant de réduction correspondant sur l'anneau.

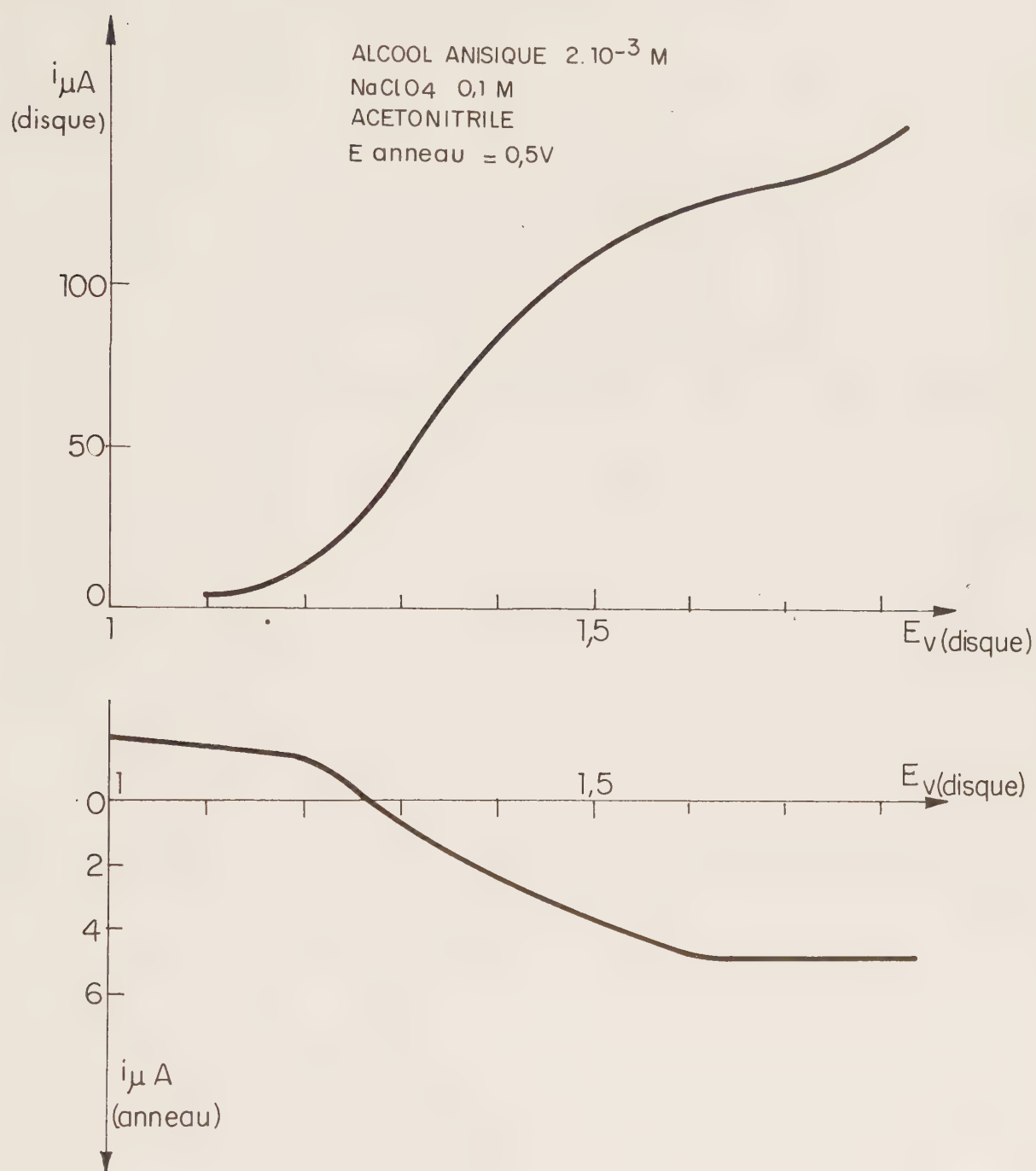


Fig.18. ÉLECTRODE A DISQUE ET ANNEAU.

- TABLEAU VI -

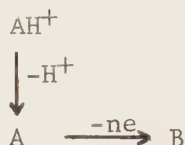
AH_2	$(\text{AH}_2^{\bullet})^{+}$	$(\text{AH}_2^{\bullet})^{2+}$
AH^{-}	$\text{AH}^{\bullet}$	AH^{+}
A^{2-}	$(\text{A}^{\bullet})^{-}$	A

Mécanisme de l'oxydation de l'alcool AH_2 en aldéhyde A déduit des études à l'aide de l'électrode à disque et à anneau.

hyde (figure 11). En effet, si on prend une solution d'aldéhyde, ce dernier s'oxyde suivant une réaction globale :



Mais sur la deuxième vague de l'alcool, cette réaction électrochimique est précédée d'une réaction chimique :



Si la vitesse de cette réaction chimique avait été très rapide, elle aurait été sans influence sur la courbe intensité-potentiel. Ici au contraire où la vitesse de déprotonation n'est pas très élevée, on peut montrer ⁽²¹⁾ que l'oxydation électrochimique de A se fait plus difficilement, c'est-à-dire que la courbe se déplace vers des potentiels plus positifs.

Puisque cette réaction de déprotonation semblait assez lente, on a cherché si on pouvait, à partir d'une électrolyse classique, mettre en évidence par voltammétrie l'espèce AH^+ ; mais dans ces conditions on n'a jamais enregistré aucun courant de réduction sur l'électrode indicatrice. On peut justifier ce résultat en déterminant un ordre de grandeur de la constante de vitesse de déprotonation à partir des résultats obtenus avec l'électrode à disque et à anneau.

b) Calcul de la constante de vitesse de déprotonation de l'aldéhyde anisique

Si on considère la réaction de déprotonation en négligeant la réaction inverse :



la vitesse de cette réaction est donnée par :

$$v = - \frac{dc}{dt} = k c \quad \left[c = [\text{AH}^+] \right]$$

.../...

Sur le palier de diffusion, la concentration de AH^+ au niveau du disque est égale à la concentration de AH_2 en solution (C_0). Pour l'anneau, AH^+ se comporte comme s'il était en solution à la concentration à laquelle il est formé sur le disque à un coefficient d'efficacité N près ($N < 1$) ⁽²⁷⁾. Ici avec l'électrode utilisée le calcul donne ⁽²⁴⁾ : $N = 0,5$

Or l'expérience nous donne ici :

$$\frac{i_{\text{anneau}}}{i_{\text{disque}}} = \frac{6,44 \text{ A}}{120,44 \text{ A}} = 0,05$$

La différence entre ces deux rapports provient du fait que, entre le disque et l'anneau, une partie de AH^+ se déprotone et n'atteint pas l'anneau. Ceci bien entendu suppose qu'il y ait proportionnalité entre les intensités et les concentrations, c'est-à-dire qu'on admette que le courant est également limité par la diffusion sur l'anneau.

Désignons alors par :

C_d , la concentration de AH^+ sur le disque.

C_a , la concentration de AH^+ sur l'anneau.

τ , la durée du passage de AH^+ entre le disque et l'anneau.

En intégrant l'équation précédente pour le temps mis par AH^+ pour aller du disque à l'anneau, on obtient :

$$\text{Log } \frac{C_d}{C_a} = k \tau$$

Le temps de passage d'une particule entre le disque et l'anneau a été calculé par BRUCKENSTEIN et FELDMAN ⁽²⁸⁾; la formule obtenue donne ici :

$$\tau = 3,6 \cdot 10^{-2} \text{ sec.}$$

Si C_0 est la concentration en alcool, puisqu'on n'a à considérer la déprotonation que sur les ions AH^+ qui arrivent sur l'anneau et non sur tous ceux

.../...

qui partent du disque et n'atteignent pas l'anneau, on prend :

$$\begin{cases} C_{\text{disque}} = 0,5 C_0 \times S \\ C_{\text{anneau}} = 0,05 C_0 \times S \end{cases} \quad \begin{array}{l} S \text{ rapport des surfaces des deux électro-} \\ \text{des} \end{array}$$

D'où : $\frac{C_{\text{disque}}}{C_{\text{anneau}}} = 10$

$$k = \frac{I}{\zeta} \text{ Log. } \frac{C_{\text{disque}}}{C_{\text{anneau}}}$$

$$k = \frac{I}{3,610^{-2}} \times 2,3$$

$$\underline{k = 64 \text{ sec}^{-1}}$$

On voit que cette constante de vitesse correspond à une réaction moyennement rapide. Le fait que l'on n'observe pas l'espèce AH^+ sur l'anneau dans le cas de l'alcool furfurylique signifie que la constante de vitesse est alors supérieure à 100 sec^{-1} (valeur déterminée en tenant compte des limites de sensibilité en courant sur l'anneau), mais qui reste de l'ordre de grandeur de la valeur précédente. Le schéma proposé pour l'alcool anisique peut donc vraisemblablement rester valable pour l'alcool furfurylique, malgré l'absence de courant de réduction sur l'anneau.

III.2.3. Conclusion

La mise en évidence de l'aldéhyde protoné AH^+ nous a permis de déterminer le mécanisme exact de l'oxydation de l'alcool en aldéhyde, tout au moins dans le cas de l'alcool anisique, et d'expliquer ainsi complètement les résultats des courbes intensité-potentiel.

.../...

Il est intéressant de constater que ce schéma que nous proposons (donné sur le tableau VI) correspond exactement au mécanisme proposé par ANDRULIS (29) pour l'oxydation chimique du p-méthoxy-toluène par les ions Mn^{III} . Pour cet auteur aussi, l'étape limitant la vitesse d'oxydation est non pas l'étape de l'échange électronique, mais la déprotonation de l'ion radical intermédiaire pour donner le radical neutre, le résultat étant généralisable à d'autres éthers aromatiques.

On doit encore remarquer avant de conclure que l'existence de cette espèce intermédiaire AH^+ ne permet pas d'expliquer la non-quantitativité du rendement puisque ce dernier composé constitue le produit final de la réaction de déprotonation. Il va donc nous falloir maintenant essayer de résoudre le dernier problème relatif aux produits secondaires en essayant à la fois de les mettre en évidence et d'en comprendre l'origine.

III.3 - Recherche des produits secondaires

La première idée qui a déterminé l'orientation de cette recherche des produits secondaires nous a été donnée par l'examen du mécanisme réactionnel (tableau VI) qui montre le passage par un radical neutre $AH^\bullet$ dont la concentration en solution (ou éventuellement à la surface de l'électrode) n'est peut être pas négligeable. Par conséquent il était naturel d'envisager pour ce radical des réactions chimiques et en particulier des réactions de dimérisation et éventuellement de polymérisation. Il est d'ailleurs connu que certaines réactions d'oxydation (réaction de Kolbe) ou de réduction (hydrodimérisation) donnent naissance à des réactions de condensation qui peuvent de la même façon être interprétées par la formation transitoire d'espèces radicalaires.

C'est pourquoi dans la recherche des produits secondaires nous nous sommes orientés d'abord vers l'identification de produits dimérisés (du type par

.../...

exemple : AH — AH lui-même ou à des degrés d'oxydation supérieurs.. Les analyses effectuées ont fait également apparaître d'autres produits secondaires provenant de réactions chimiques sur les produits initiaux (alcool) et finaux (aldéhyde).

C'est l'ensemble de ces résultats obtenus à l'issue de ces analyses que nous exposons dans ce dernier paragraphe. Ils n'ont pu être établis que dans le cas de l'alcool anisique, les électrolyses de l'alcool furfurylique étant pratiquement impossibles à effectuer pour les concentrations nécessaires aux analyses. Cependant, dans certains cas, grâce à la comparaison des résultats expérimentaux communs aux deux alcools, on a tenté de généraliser les résultats concernant l'alcool anisique au cas de l'alcool furfurylique.

Les analyses ont été effectuées sur les solutions finales d'électrolyses pour des concentrations initiales en alcool importantes (10^{-2} à 2.10^{-2} M), les conditions expérimentales étant par ailleurs les mêmes que celles du parag. III.1. De nombreuses méthodes d'analyses ont été mises en oeuvre (*), les détails expérimentaux relatifs aux principales d'entre elles étant indiqués en annexe (annexe III). Seules les principales conclusions auxquelles ces méthodes ont permis d'aboutir seront discutées ici.

.../...

(*) Nous remercions vivement Mr. ROBERT, Directeur du Département d'Analyse du Centre de Recherches Nicolas Grillet de la Sté. Rhône-Poulenc, ainsi que son personnel, pour l'aide qui nous a été apportée dans la réalisation de ces analyses. Nous sommes particulièrement reconnaissants à Mr. TERLAIN de la complaisance et l'amabilité avec lesquelles il nous a initiés aux techniques de la chromatographie sur couches minces.

III.3.1. Produits dimérisés

De manière à analyser les résultats en fonction de produits connus, nous avons préparé les deux dimères de référence suivants :



d'après les méthodes décrites dans les références (30) et (31).

a) Résultats

La mise en évidence a été effectuée par les méthodes suivantes :

- Chromatographie sur couches minces : on révèle à partir de la solution d'électrolyse plusieurs taches, dont une principale, migrant moins facilement que l'aldéhyde mais dans lesquelles on note, d'après le révélateur utilisé la présence de fonctions -CO (ou CHO); en outre une tache très faible a pu être localisée dans certains cas juste au-dessus de celle de l'aldéhyde : sa migration est identique à celle de l'anisile.

- Chromatographie préparative sur couches minces et spectres I.R. : l'une de ces taches, correspondant à une concentration plus importante que les autres a été reprise par un solvant et un spectre I.R. a été tracé à partir de cette solution. Bien que le produit isolé ne soit pas entièrement pur, le spectre I.R. obtenu est identique au spectre de référence de l'anisoïne : groupements OCH_3 en para, fonction cétone conjuguée, fonction alcool, substitution en dipara.

.../...

- Chromatographie préparative sur couches minces et spectres de masse :

la même tache a été extraite et un spectre de masse a été effectué sur le produit correspondant. Aucun résultat très satisfaisant n'a été obtenu dans ce cas, sans doute à cause de la très faible quantité de produit analysé et son faible degré de pureté. Il a été en effet identifié par spectre de masse un produit de masse 135 en très faible quantité. On peut penser que ce produit correspond à l'ion de formule : OCH_3CO ($M = 135$) provenant de la scission de l'anisoïne $\text{OCH}_3\text{COCHOHCH}_3$, précédemment identifiée par spectre I.R.; l'absence de l'ion "moléculaire" comme de l'ion de masse 137 correspondant au groupe OCH_3CHOH pouvant s'expliquer par la trop faible quantité de produit analysé, si bien que les pics correspondants n'ont pu être détectés.

- Spectres U.V.: les spectres U.V. de l'anisile et de l'anisoïne en solution dans l'acétonitrile sont donnés sur la figure 19. On voit que le spectre U.V. de l'anisoïne est très voisin de celui de l'anisaldéhyde; or les rendements en aldéhyde des électrolyses, calculés soit à partir du spectre U.V. de la solution finale, soit à partir de l'aldéhyde préalablement séparé par chromatographie étaient identiques aux erreurs expérimentales près (soit environ à 5 % près). Cela signifie donc que le pourcentage d'anisoïne formé ne dépasse pas 5 % de l'alcool initial. Le spectre de l'anisile donne un maximum à 300 m μ ; sa présence pourrait donc expliquer l'absorption déjà notable à cette longueur d'onde, observée sur les solutions d'électrolyses, car ni l'alcool, ni l'aldéhyde n'absorbent à cette longueur d'onde; néanmoins là encore la concentration serait faible et inférieure à 5 %.

b) Discussion

L'origine des produits dimérisés s'explique vraisemblablement par le mécanisme suivant :

.../...

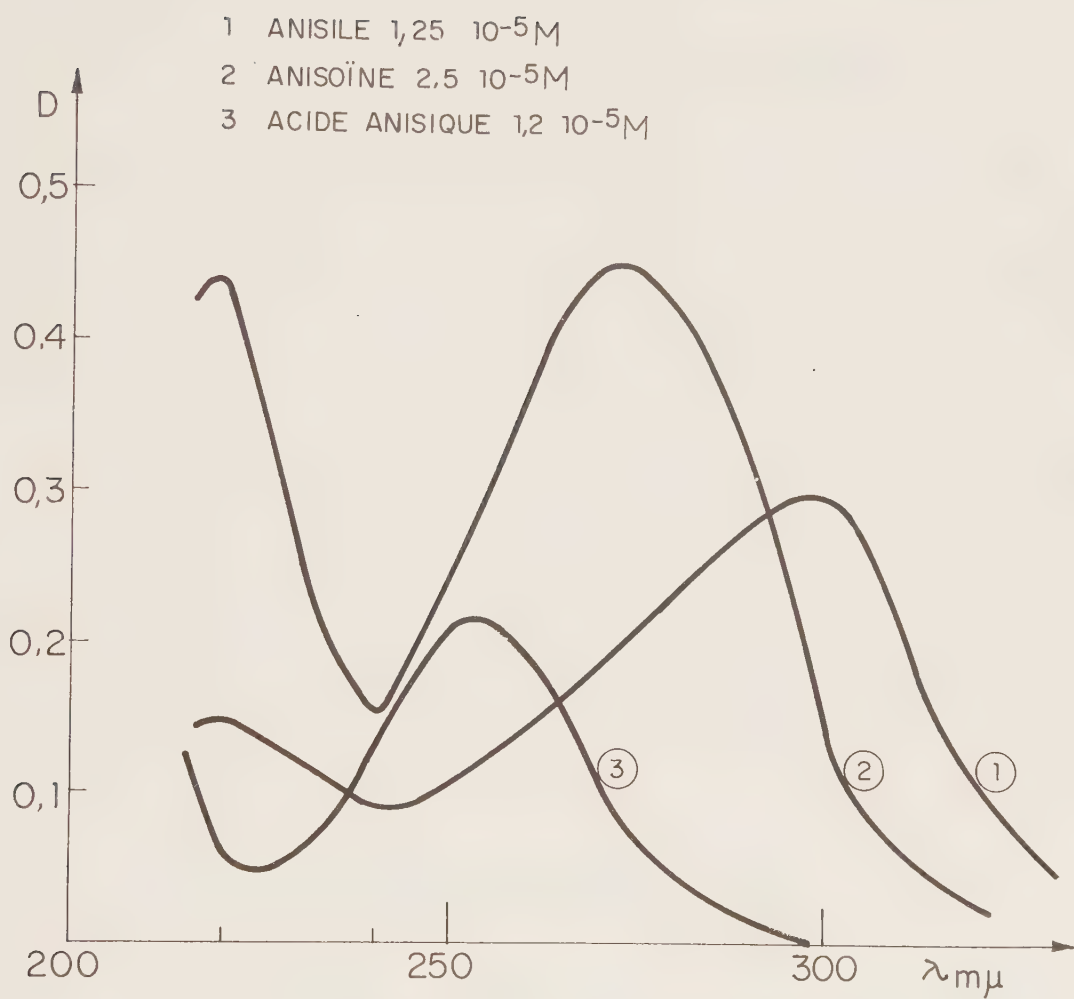
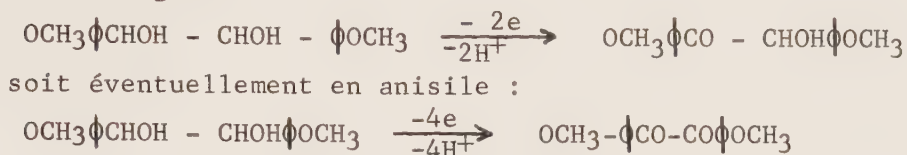


Fig.19 . SPECTRES U.V. DANS L'ACETONITRILE .

1/ Duplication du radical neutre AH[•]



2/ Oxydation ultérieure du dimère formé soit en anisoïne, suivant la réaction globale :



La transformation en anisoïne correspond à 2 électrons par mole , donc ne rend pas compte du bilan coulométrique supérieur à 2; par contre la transformation en anisile correspond à 3 électrons par mole donc pourrait expliquer le nombre d'électrons légèrement supérieur à 2. En outre, la formation du dimère AH-AH est favorisée par une augmentation de la concentration initiale, ce qui expliquerait que le nombre d'électrons augmente avec la concentration.

On peut se demander pourquoi l'oxydation du dimère s'arrête à l'anisoïne, tout au moins partiellement, étant donné que ce composé commence à s'oxyder vers 1,4 V comme le montre la courbe tracée à partir du produit de référence (figure 20); néanmoins on voit qu'il s'agit d'une courbe mal définie avec maximum et il est probable dans ces conditions que l'oxydation n'est pas totale à cause de "l'empoisonnement" rapide de l'électrode. Seule une fraction de l'anisoïne se trouverait ainsi oxydée en anisile.

c) Généralisation à l'alcool furfurylique

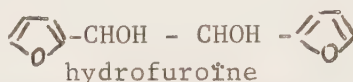
Si dans ce cas, nous ne disposons pas de données très précises, les résultats de la chromatographie sur couches minces montrent cependant l'apparition d'une quantité, dans ce cas très importante, de produits très polaires, dont un plus particulièrement correspondrait à une concentration 3 ou 4 fois plus importante que celle de l'aldéhyde formé. Par ailleurs, nous avons souligné précédem-

.../...

ment l'empoisonnement beaucoup plus rapide de l'électrode et l'impossibilité de poursuivre les électrolyses quand la concentration initiale est grande. Il semble donc que l'empoisonnement de l'électrode soit lié à l'apparition de ces produits secondaires; il s'agit de produits peu solubles restant à la surface de l'électrode et empêchant ainsi le passage du courant, produits dont la concentration augmenterait rapidement avec la concentration initiale. Il est vraisemblable d'envisager dans ces conditions des réactions du type :



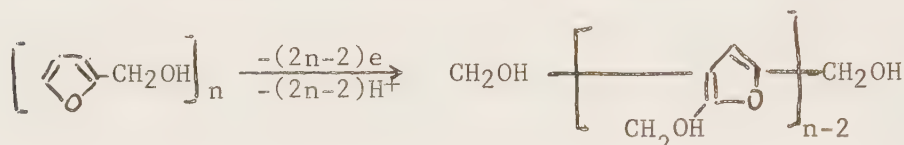
c'est-à-dire



hydrofuroïne

correspondant à un électron par mole.

- soit plus généralement accolement par les noyaux et polymérisation:



ce qui expliquerait, si n est assez grand, le fait que le nombre d'électrons diffère peu de 2. On rend ainsi compte de la diminution de la proportion d'aldéhyde formé avec l'augmentation de la concentration initiale en alcool; cette décroissance est d'autant plus rapide que le nombre n est plus élevé.

III.3.2. Autres produits secondaires

A côté des produits dimérisés, nous avons pu identifier deux autres composés en quantité non négligeable :

- l'acide anisique : $\text{OCH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$

- La N - (méthylène - p-méthoxy benzène) acétamide : $\text{CH}_3\text{CONHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$

- Acide anisique :

a) Résultats

La mise en évidence d'acide anisique après électrolyse a été réalisée par les méthodes suivantes :

.../...

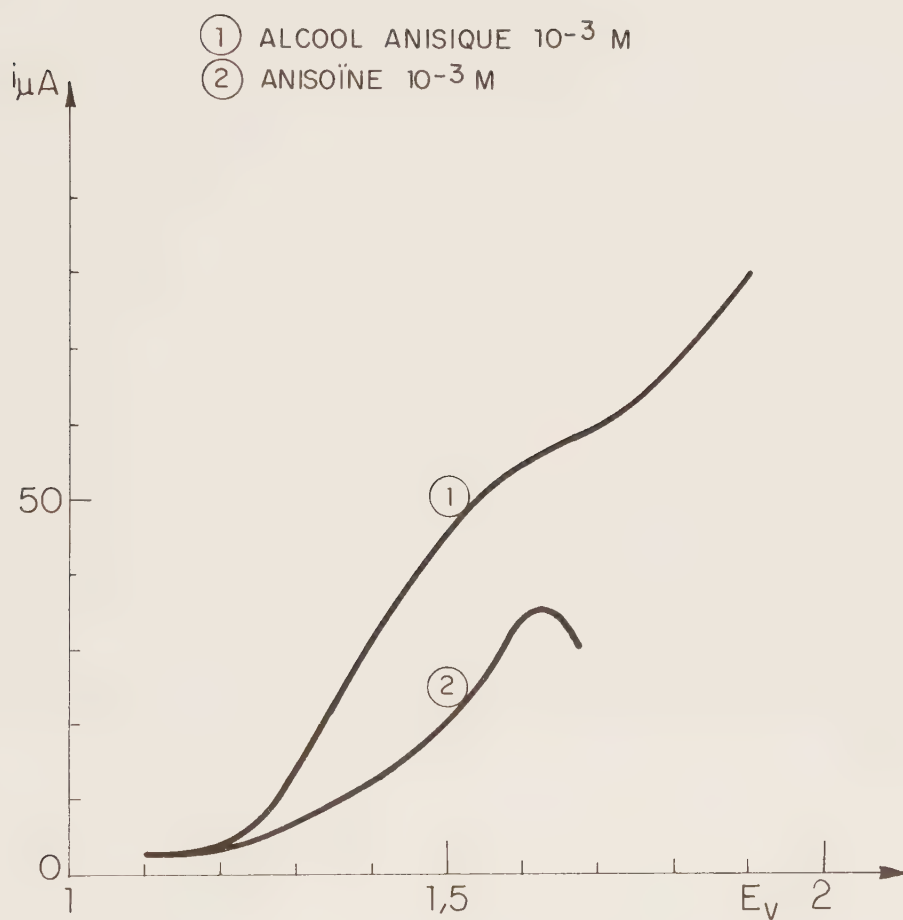


Fig.20. COURBES INTENSITE - POTENTIEL
 Acétonitrile Na Cl O_4 0,1 M

- Chromatographie gazeuse : après évaporation d'une partie de la solution d'électrolyse, de manière à concentrer la solution, et méthylation du groupement acide éventuel, on observe un pic de temps de rétention identique à celui de l'acide anisique, méthylé dans les mêmes conditions. D'après la hauteur du pic, la concentration en acide serait environ 10 % de celle de l'aldéhyde.

- Chromatographie préparative sur couches minces et spectres I.R. : la tache restée à la position de départ, qui ne migre donc pas même dans des solvants polaires est reprise au méthanol pur. Le spectre I.R. réalisé à partir de cette solution, n'a pu être identifié à celui d'un corps pur du fait que cette tache ne contenait évidemment pas un produit unique; on note cependant la présence d'une fonction sel carboxylique fixé sur un noyau aromatique, ainsi que la présence de groupements $-OCH_3$ en position para. Ceci serait donc compatible avec la présence d'anisate de sodium.

- Spectres U.V. : le spectre de l'acide anisique (figure 19) montre un maximum à $250\text{ m}\mu$; d'après l'allure des spectres tracés après électrolyse (figure 16), il n'est pas exclu qu'un peu d'acide anisique ne se trouve en solution : ceci expliquerait la présence d'une absorption aux alentours de $240-250\text{ m}\mu$ qui ne s'observe pas sur les mélanges purs alcool-aldéhyde (figure 15). D'après la valeur de cette absorption, la concentration, s'il s'agit de l'acide, correspondrait environ à 10 à 15 % de l'alcool initial.

b) Discussion

On peut envisager plusieurs hypothèses concernant l'origine de cet acide : oxydation électrochimique de l'aldéhyde, réaction chimique au cours de l'électrolyse, oxydation chimique de l'aldéhyde.

.../...

De ces trois hypothèses, la première peut être éliminée immédiatement puisque nous l'avons vu précédemment, l'oxydation électrochimique de l'aldéhyde ne conduit pas à l'acide (paragraphe II et note page 26).

La deuxième hypothèse concerne une éventuelle réaction de CANNIZZARO au cours de l'électrolyse, l'aldéhyde se dismutant en acide et l'alcool de départ poursuivant l'électrolyse; cette réaction a déjà été signalée en effet dans des cas similaires d'électrolyse d'alcools ⁽¹⁶⁾ mais en milieu fortement basique (KOHN). Etant données nos conditions opératoires, pour lesquelles la concentration en ions OH^- est négligeable, il est peu probable qu'une telle réaction se produise .

La seule hypothèse à retenir reste donc l'oxydation chimique de l'aldéhyde par l'oxygène de l'air qui se produirait soit pour une faible proportion au cours des électrolyses (bien qu'on opère sous courant d'azote) comme le laissent supposer les spectres U.V., soit plus vraisemblablement au cours des analyses. En effet, si on considère en particulier les analyses par chromatographie gazeuse qui nécessite une concentration en produit assez importante, les solutions ont été concentrées par évaporation d'une partie de l'acétonitrile à l'air. La proportion importante d'acide décelée par cette méthode pourrait provenir en partie d'une oxydation de l'aldéhyde pendant cette évaporation. Notons enfin que si tel est l'origine de cet acide, sa formation n'affecte en rien le bilan coulométrique et ne rend donc pas compte du bilan légèrement supérieur à 2.

c) Généralisation à l'alcool furfurylique

Ni le bilan coulométrique, ni l'examen des spectres U.V. ne laissent supposer qu'il pourrait y avoir également formation d'acide au cours de l'électrolyse de l'alcool furfurylique.

.../...

- N-(méthylène-p méthoxy benzène)acétamide :

a) Résultats

Le composé a été mis en évidence par chromatographie préparative sur couches minces et spectre de masse. En outre, un spectre I.R., effectué à partir de la tache correspondante, montre la présence d'un noyau benzénique avec substitution en para, un groupement $-OCH_3$ en para, et d'un groupement $-NH$.

Bien qu'il soit difficile de donner un ordre de grandeur, il semble que la proportion de ce composé par rapport à l'alcool initial soit assez faible ($< 5\%$).

b) Discussion

L'origine de ce produit pourrait s'expliquer par une hydrolyse partielle de l'acétonitrile en acétamide, suivie d'une réaction sur l'alcool, se traduisant par la réaction globale :



Il est bien connu que la réaction d'hydrolyse des nitriles est catalysée par les ions H^+ . Ceci suppose donc que, en dépit de la présence de magnésie, une partie des ions H^+ réagit suffisamment vite pour donner lieu à des réactions chimiques autres que la réaction de neutralisation.

Notons que ceci constitue un problème général concernant l'utilisation d'un mélange tampon en électrochimie, et n'est pas particulier au fait d'avoir utilisé de la magnésie en suspension de préférence à mélange tampon neutre solu-

.../...

ble. En effet, à partir du moment où on utilise des tampons constitués d'acides (ou bases) faibles et de leurs sels, les vitesses d'échange entre les ions H^+ et les ions tampon sont beaucoup plus faibles que celles entre les ions H^+ et OH^- , et peuvent être du même ordre de grandeur que les vitesses d'autres réactions chimiques éventuelles.

Signalons enfin que la formation de ce composé va à l'encontre du bilan coulométrique observé.

c) Généralisation à l'alcool furfurylique

Nous n'avons pas dans ce cas effectué les analyses nécessaires nous permettant de conclure à la présence ou l'absence d'un composé équivalent au précédent, correspondant à une réaction de l'acétonitrile avec l'alcool furfurylique.

III.3.3. Conclusion

En résumé, les analyses effectuées sur les solutions d'électrolyses permettent de mettre en évidence :

- d'une part, des produits dimérisés (et éventuellement polymérisés dans le cas de l'alcool furfurylique) provenant vraisemblablement de la duplication du radical neutre intermédiaire $AH^\bullet$, donc prouvant indirectement la validité du schéma d'oxydation établi au paragraphe précédent. En outre la formation de ces produits peut rendre compte des bilans coulométriques observés dans le premier paragraphe.

- d'autre part, deux autres produits secondaires provenant de réactions chimiques sur l'alcool et l'aldéhyde. Une certaine proportion d'acide a en effet été trouvée dans le milieu réactionnel, dont l'origine pourrait provenir, non de l'oxydation électrochimique de l'aldéhyde, mais, soit d'une réaction de Cannizzano, soit plus probablement d'une réaction parasite d'oxydation par des traces

.../...

d'oxygène. La formation en faible proportion d'un produit de condensation faisant intervenir le solvant à d'autre part été prouvée, ce dernier fait nous laissant entrevoir qu'il sera d'une façon générale difficile d'aboutir à des réactions absolument quantitatives en milieu non aqueux.

CONCLUSION GENERALE

Nous nous sommes proposés dans ce travail d'étudier l'oxydation électrochimique d'un certain nombre de combustibles en milieu non aqueux, de comparer les résultats avec ceux précédemment obtenus en milieu aqueux et d'essayer d'en déduire certaines précisions sur les processus de l'oxydation.

Les combustibles retenus ici ont été : l'hydrogène qui a constitué jusqu'à présent le combustible le plus étudié et utilisé, le méthanol (et quelques alcools aliphatiques simples) dont les études détaillées en milieu aqueux nous permettaient d'espérer une fructueuse comparaison du milieu aqueux au milieu anhydre et enfin de quelques alcools aromatiques (alcools anisique, furfurylique et cinnamique) retenus finalement par suite de l'impossibilité qui est apparue d'étudier l'oxydation électrochimique des alcools aliphatiques simples en milieu organique. Le solvant utilisé pour l'ensemble de ces études est l'acétonitrile.

L'étude expérimentale entreprise sur l'hydrogène a consisté en un examen des courbes intensité-potentiel du système $H_2 - H^+$ dans les mélanges eau-acétonitrile en proportions diverses. La comparaison d'un milieu à l'autre nous a permis de dégager les conclusions suivantes : d'une part il y a diminution du coefficient de diffusion des ions H^+ et augmentation de la solubilité de l'hydrogène quand on passe de l'eau à l'acétonitrile, d'autre part, le potentiel du système $H_2 - H^+$ semble moins bien défini dans l'acétonitrile que dans l'eau et la pente des courbes intensité-potentiel est moins forte.

Pour rendre compte de façon détaillée des phénomènes observés, il serait nécessaire d'envisager la décomposition du système $H_2 - H^+$ en étapes élémentaires, chimiques ou électrochimiques. Or, malgré les très nombreuses études effectuées à ce sujet en milieu aqueux, il continue à subsister une ambiguïté en-

.../...

tre les deux mécanismes ci-dessous :



correspondant l'un à une étape initiale chimique (dissociation de la molécule d'hydrogène), l'autre à une étape initiale électrochimique.

Nos présents résultats indiquant une cinétique globale plus lente lorsque la proportion d'acétonitrile augmente semblent postuler en faveur du mécanisme (1), l'adsorption de l'acétonitrile à la surface de l'électrode venant vraisemblablement ralentir de façon importante la réaction de dissociation de la molécule d'hydrogène.

De même que pour l'hydrogène, l'étude du méthanol s'est basée sur les modifications des courbes intensité-potentiel lorsqu'on passe progressivement de l'eau à l'acétonitrile. On observe dans ce cas une inhibition beaucoup plus nette, déjà importante pour de très faibles concentrations d'acétonitrile, et totale lorsque ce solvant est utilisé à l'état pur. En outre on a constaté que l'addition de divers autres solvants organiques (acétone, benzène, dioxanne etc...) à une solution aqueuse d'un alcool aliphatique (méthanol, éthanol, etc...) avait un effet comparable. L'intensité d'oxydation tombe à une valeur très faible, variable avec le solvant et sa concentration, mais qui devient pratiquement nulle au bout d'un certain temps.

Là encore cet ensemble de phénomènes est attribuable à l'adsorption du solvant à la surface de l'électrode, adsorption qui viendrait ralentir de façon très importante l'étape chimique initiale de dissociation du méthanol en atomes intervenant dans le mécanisme de l'oxydation.

.../...

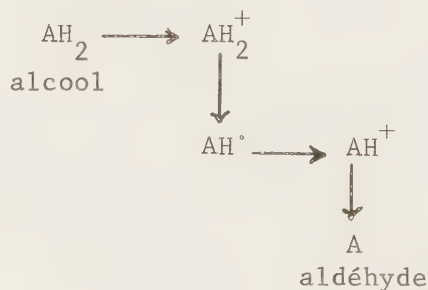
En opposition avec la situation précédente, on observe, dans l'acétonitrile, des vagues d'oxydation bien définies pour certains alcools aromatiques, lesquels doivent toutefois présenter des substituants électronégatifs sur le noyau. Ces différents faits sont interprétables par un abaissement important du potentiel d'oxydation de l'alcool; ils nous conduisent à penser que le mécanisme d'oxydation passe cette fois par une étape initiale d'ordre électrochimique :



A partir de AH_2^+ , plusieurs étapes chimiques ou électrochimiques peuvent ensuite se dérouler pour conduire aux produits finaux de la réaction dont le plus probable est l'aldéhyde.

L'étude expérimentale visant à la fois à vérifier la formation d'aldéhyde et à déterminer le schéma réactionnel exact a été menée en parallèle sur les alcools anisique, furfurylique et cinnamique. Elle a fait appel, d'une part à l'examen des courbes intensité-potentiel, d'autre part à des électrolyses à potentiel contrôlé accompagnées d'études analytiques ainsi qu'à une électrolyse particulière effectuée sur électrode à disque et à anneau.

Ces diverses techniques nous ont permis de montrer que l'aldéhyde était bien le produit d'oxydation principal, sauf dans le cas de l'alcool cinnamique pour lequel la double liaison de la chaîne oriente l'oxydation différemment. Le schéma, déduit du tracé des courbes intensité-potentiel et de l'étude sur électrode à disque et à anneau, est le suivant :



... / ...

l'espèce AH^+ ayant pu être mise en évidence par ampérométrie et une constante de vitesse de déprotonation de l'ordre de 60 sec^{-1} ayant pu être calculée.

L'aldéhyde ne constitue pas cependant le produit unique de l'oxydation. Si l'intermédiaire radicalaire $AH^\cdot$ lui-même n'a pu être mis en évidence, on a pu cependant identifier dans la solution des produits dimérisés constituant une preuve indirecte de son existence et par conséquent de la validité du schéma proposé.

En outre la présence d'autres produits secondaires fait apparaître l'existence de réactions chimiques supplémentaires. Ainsi des traces d'acide sont vraisemblablement attribuables à une oxydation parasite par des traces d'oxygène; un produit de condensation formé à partir de l'alcool et de l'acétonitrile montre que, contrairement à ce qu'on pensait au départ, même un solvant organique peut jouer dans certains cas le rôle de coréactif.

De cet ensemble de résultats, il semble qu'on puisse tirer les deux conclusions suivantes :

- d'une part, le milieu non aqueux semble moins favorable qu'on ne le pensait au départ pour l'étude de l'oxydation électrochimique des alcools, car l'adsorption du solvant gêne, en ralentissant quelquefois d'une façon considérable, l'étape préalable de dissociation en atomes. Seuls les composés qui peuvent s'oxyder sans passer par cette étape chimique préalable deviennent accessibles à l'oxydation; c'est le cas de certains alcools aromatiques dont le potentiel d'oxydation se trouve suffisamment abaissé par la présence de substituants donneurs d'électrons sur le noyau.

- d'autre part, bien que limitée à ce dernier cas, l'étude en milieu non aqueux semble intéressante, non pas tellement du point de vue pratique (à cau-

.../...

se de la complexité de l'appareillage et du coût de l'énergie électrique) mais théorique pour élucider les différentes étapes de l'oxydation. Nous avons réussi à déterminer ici le mécanisme de l'oxydation de l'alcool en aldéhyde pour quelques alcools aromatiques, mais la méthode et les arguments employés pourraient être étendus à de nombreux autres cas d'oxydation ou de réduction.

- ANNEXE I -

DISPOSITIF EXPERIMENTAL UTILISE POUR LES ELECTROLYSES (3ème Partie - Parag.III.1)

Les électrolyses sont effectuées sur des anodes de platine platiné de 2 à 4 cm² suivant les cas, sous bullage d'azote, avec agitation de la solution; le compartiment cathodique est séparé de la solution par un double pont de verre fritté.

La puissance nécessaire étant plus importante qu'au cours du tracé des courbes intensité-potentiel, du fait des intensités plus importantes, le potentiostat utilisé est un potentiostat TACUSSEL, type ASA 100. On lui adjoint en général un intégrateur TACUSSEL, en série sur le circuit de la contre-électrode, qui donne directement la valeur de la quantité d'électricité utilisée.

.../...

- ANNEXE II -

PREPARATION DES 2-4- DINITROPHENYLHYDRAZONES (3ème Partie - Parag.III.1.)

Exemple, électrolyse d'une solution d'alcool anisique $1,5 \cdot 10^{-2}$ M; volume du compartiment anodique = 30 ml.

La solution du compartiment anodique est évaporée après électrolyse à l'évaporateur sous vide et le précipité est redissous dans 20 ml d'éthanol pur. On précipite la 2-4 dinitrophénylhydrazone en ajoutant à cette solution 50 ml d'une solution de 2-4- dinitrophénylhydrazine (92 mg dans 50 ml) acidifiée par quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. Le précipité qui se forme instantanément est filtré, lavé et recristallisé.

Le poids du dérivé cristallisé est de 77 mg ($F = 254^{\circ}\text{C}$); si l'on tient compte du rendement de la préparation chimique (déterminé dans une expérience préliminaire) le rendement en aldéhyde pour cette électrolyse est de 65 %.

On peut également précipiter directement le dérivé cristallisé à partir de la solution d'électrolyse dans l'acétonitrile.

Le mode opératoire a été également utilisé pour les électrolyses d'alcool furfurylique.

.../...

- ANNEXE III -

CHROMATOGRAPHIE SUR COUCHES MINCES (3ème Partie - Parag. III.3.)

a) Analytique

La chromatographie est destinée à déterminer le nombre de produits en solution et à comparer la migration de ces produits à celle de produits de référence, ce qui constitue une méthode d'identification.

Les plaques utilisées sont soit des plaques de verre sur lesquelles on effectue un dépôt de gel de silice MERCK "G" d'épaisseur 0,25 mm, activées 3/4 h. à l'étuve à 110°C et conservées dans un dessiccateur jusqu'à leur utilisation, soit des plaques MERCK "prêtes à l'emploi".

Les dépôts des solutions à analyser ainsi que des produits de référence sont effectués à l'aide d'une seringue en différents points de la plaque, suivant une même horizontale de départ. Les concentrations doivent être de l'ordre de 5.10^{-2} M (ou plus) si l'on veut réaliser un bon dépôt; c'est pourquoi il est nécessaire d'évaporer une partie du solvant avant l'analyse pour concentrer les solutions d'électrolyse. Ces solutions d'électrolyse sont déposées, soit directement (auquel cas le perchlorate reste à la tache de départ et peut éventuellement perturber la migration des autres composés), soit évaporées, le résidu étant repris par un solvant ne dissolvant pas le perchlorate (éther par exemple).

Le développement s'effectue dans des cuves spéciales fermées dans lesquelles on a disposé le solvant ou le mélange de solvants convenable (la nature

.../...

du solvant est déterminée par des essais préalables sur tout une gamme de solvants allant du moins polaire au plus polaire).

La révélation se fait soit par pulvérisation d'un réactif approprié, soit par exposition à la lumière U.V. de deux longueurs d'onde différentes quand la silice déposée est fluorescente (plaques prêtes à l'emploi) et examen de la fluorescence.

La migration des différents composés est alors comparée à celle des produits connus déposés sur la même plaque.

b) Chromatographie préparative

La chromatographie est dans ce cas utilisée pour séparer et isoler les produits que l'on cherche à identifier.

On peut soit utiliser les plaques précédentes si les quantités déposées sont suffisantes pour utiliser la méthode d'analyse désirée (c'est le cas des produits sur lesquels on a effectué les spectres I.R.), soit utiliser des plaques de un mètre de long, recouvertes d'une épaisseur de silice de plusieurs millimètres sur lesquelles on peut déposer plusieurs mg de produit.

La solution dans laquelle on désire séparer certains des constituants est déposée à l'aide d'une seringue ou d'une pipette suivant une ligne continue, développée dans le solvant convenable. Les différents produits à séparer sont repérés par fluorescence de manière à éviter leur dégradation par un réactif; la silice correspondant au dépôt de chacun des produits à analyser est grattée

.../...

et placée sur colonnes; le produit fixé sur la silice est étiré à l'aide d'un solvant polaire (méthanol). On filtre ensuite sur Kieselguhr qui retient la silice entraînée par le méthanol.

On vérifie par chromatographie analytique que chacune des solutions correspond à une solution d'un produit unique, sinon on effectue une nouvelle chromatographie pour séparer les constituants.

On utilise alors ces solutions pour les analyses par spectres de masse ou spectres I.R.

- (1) - J. COURTOT - COUPEZ
Ann. Chim., 5, p.235 (1960)
- (2) - KLAUS J. VETTER
Electrochemical Kinetics, Theoretical and Experimental Aspects,
Academic Press, New-York, London, 1967, p. 516
- (3) - D.H. EVERETT et S.E. RASMUSSEN
J. Chem. Soc., p. 2812 (1954)
- (4) - A.W. HUTCHISON et W.C. EICHELBERGER
J.A.C.S., 53, 2881 (1931)
- (5) - A.A. VLECK
Chem. Listy, 1954, 48, 1741
J.F. COETZEE et I.M. KOLTHOFF
J.A.C.S., 79, 6110 (1957)
- (6) - V.A. PLESKOV
Zh. Fiz. Khim, 22, 351 (1948)
- (7) - J. VEDEL et B. TREMILLON
J. Electroanal. Chem., 1, 241 (1959-1960)
- (8) - R. ROSSET et B. TREMILLON
Bull. Soc. Chim. Fr., 135, (1959)
- (9) - D.J.G. IVES et G.J. JANZ
Reference Electrodes
Academic Press, New-York, London, 1961, p.446

- (10) - J. DESBARRES
Bull. Soc. Chem. Fr., 727 (1962)
- (11) - C. PAPON et J. JACQ
Bull. Soc. Chem. Fr., 13 (1965)
- (12) - J.O'M. BOCKRISS et B.E. CONWAY
Modern Aspects of Electrochemistry
Butterworths London, 1964, n° 3, p. 84
- (13) - YAO LU-ANN - Y.E. KASARINOV - Yu.B. VASILEYEV et V.S. BAGOTSKY
Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 151, p. 151 (1963)
- (14) - J. JACQ
Rapport I.F.P. n° 16.305
- (15) - C. PAPON
Rev. Inst. Franç. Petr., 5, p.627 (1964)
- (16) - M. PRIGENT
Thèse, Paris 1964 - Rev. Inst. Franç. Petr., 19, n° 6 (1964)
- (17) - B.I. PODLOVCHENKO - O.A. PETRII et E.P. GORGONOVA
Electrokhimiya 1, p.182 (1965)
J.P. DESMARQUEST et O. BLOCH
C.R. Acad. Sc., 263, p. 985 (1966)
- (18) - J.W. LOVELAND et G.R. DIMELER
Anal. Chem., 33, 1196, (1961)
E.S. PYSH et W.C. JANG
J.A.C.S., 85, p. 2124 (1963)
W.C. NEIKAM et M.M. DESMOND
J.A.C.S., 86, p. 4811 (1964)
- (19) H. LUND
Acta Chem. Scand, 11, p. 1323-30 (1957)

- (20) - J.O'M. BOCKRIS et B.E. CONWAY
Modern Aspects of Electrochemistry
Butterworths London, 1964, n° 3, p. 149
- (21) - J. JACQ
Electrochimica Acta, 12, p.1 (1967)
- (22) - G. CHARLOT et B. TREMILLON
Les Réactions Chimiques dans les Solvants et les Sels Fondus
Gauthier-Villars, Paris 1963
- (23) - G.J. HOIJTINK - J. VAN SCHOOTEN - E. DE BOER et W.I. AALBERSBERG
Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 71, p.1089 (1952)
- (24) - B. CAVALIER - C. DEZAEL et J. JACQ
Bull. Soc. Chim. Fr., 10, p. 3210 (1966)
- (25) - J. JACQ - B. CAVALIER et O. BLOCH
Electrochimica Acta, 13, p.1119 (1968)
- (26) - B. CAVALIER
Thèse à paraître
- (27) - W.J. ALBERRY et S. BRUCKENSTEIN
Trans. Faraday Soc., 62, p.1920 (1966)
- (28) - S. BRUCKENSTEIN et G.A. FELDMAN
J. Electroanal. Chem., 9, p. 395 (1965)
- (29) - J.P. ANDRULIS Jr. - M.J.S. DEWAR - R. DIETZ et R.L. HUNT
J.A.C.S., 88, p.23 - p. 547 (1966)
- (30) - N.J. LEONARD - R.T. RAPALA - H.L. HERZOG et E.R. BLOUT
J.A.C.S., 71, p. 2997 (1949)
- (31) - G. SUMRELL, J.I. STEVENS et G.E. GOHEEN
J. Org. Chem., 22, p. 39 (1957)

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

INTERACTION DE L'ACIDE DESOXYRIBONUCLEIQUE
AVEC LES CATIONS METALLIQUES
INTERACTION AVEC LES IONS MAGNESIUM

Vu et approuvé :
Paris, le 9 juillet 1969
Le Doyen de la Faculté des Sciences
Marc ZAMANSKY

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
Jean ROCHE

